

PHOTOELEKTROKATALYSE DER WASSERSPALTUNG
MIT RUTHENIUMDICHALKOGENIDEN

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

HANS-MICHAEL KÜHNE

aus Osnabrück

1. Gutachter: Prof. Dr. H. Tributsch
2. Gutachter: Prof. Dr. W. Hirschwald

Datum der mündlichen Prüfungen: 31.10. - 4.11.1985

PHOTOELEKTROKATALYSE DER WASSERSPALTUNG
MIT RUTHENIUMDICHALKOGENIDEN

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

am

Fachbereich Chemie

der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

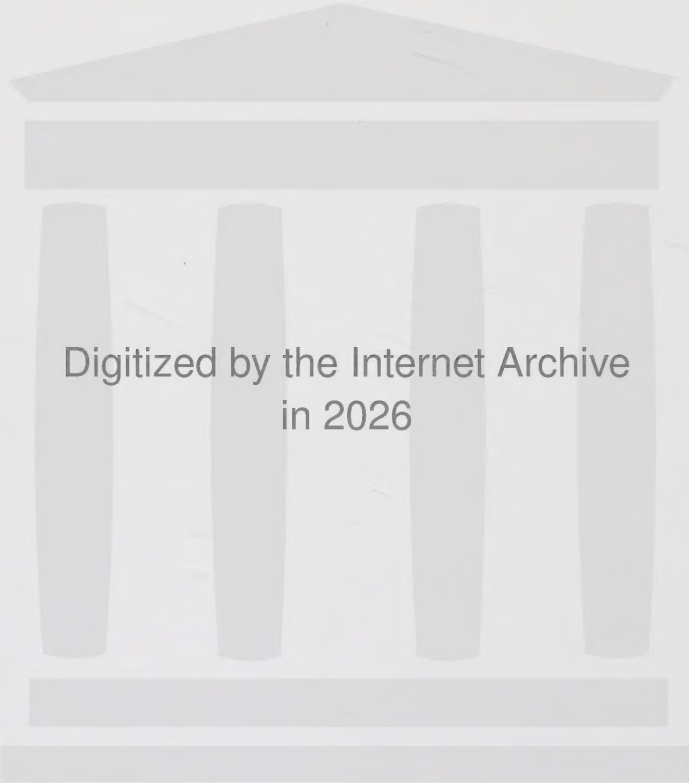
HANS-MICHAEL KÜHNE

aus Osnabrück

1. Gutachter: Prof. Dr. H. Tributsch

2. Gutachter: Prof. Dr. W. Hirschwald

Promotionsdatum: 4.11.85



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Die vorliegende Arbeit
wurde unter der Anleitung von

Prof. Dr. H. Tributsch

im Bereich Strahlenchemie
des Hahn-Meitner-Instituts für Kernforschung Berlin GmbH
angefertigt.

Herrn Prof. Tributsch danke ich herzlich
für zahlreiche Anregungen sowie die stetige Ermutigung
bei der Durchführung dieser Arbeit.

Konstruktive Diskussionsbeiträge verdanke ich
den Herren Doktoren H.J. Lewerenz, W. Jaegermann,
S. Piazza, H. Wetzels, H. Goslowsky, sowie S. Fiechter,
der mich zusammen mit Herrn J. Mai zusätzlich
bei der Kristallzucht unterstützte.

Herr Dr. J. Lilie ermöglichte durch seine Software-Entwicklung
das Schreiben dieser Arbeit mittels eines Textverarbeitungssystems.

Allen Mitarbeitern
sei für gute Zusammenarbeit herzlich gedankt.

INHALTSVERZEICHNIS

I: Einleitung und Problemstellung	1
II: Kristallzucht und festkörperphysikalische Charakterisierung	
1: Behandlung der verwendeten Quarzgefäße	3
2: Verfahren zur Synthese von RuS_2	3
2.1: Herstellung von RuS_2 -Pulver	4
2.2: Herstellung von einkristallinem RuS_2	5
a: Zur Kristallsynthese durch Verdunsten des Lösungsmittels	6
b: Einkristalle durch Wachstum bei konstanter Temperatur	7
2.3: Eignung verschiedener Lösungsmittel für die Kristallzucht von RuS_2 aus der Schmelze	12
a: Einkristallines RuS_2 aus Wismut/ RuS_2 -Schmelzen	14
b: Löslichkeit von RuS_2 in Wismut	15
c: Elementaranalyse von RuS_2	19
d: Einfluß eines Schwefelüberschusses auf die Löslichkeit von RuS_2 in Wismut	21
2.4: Zucht von p-leitendem RuS_2	23
3: Abtrennen der Kristalle nach Schmelzzuchtverfahren	23
III: Messungen zum spektralen Verhalten von RuS_2	
1: Methoden zur Ermittlung der Absorption	25
1.1: Ellipsometrische Bestimmung des Absorptionskoeffizienten	25
1.2: Reflexionsspektrum	26
1.3: Photostromspektren	28
a: Aufnahme und Verarbeitung der Photostromspektren	29
b: Ergebnisse	32
2: Ermittlung der Art des optischen Übergangs	33
3: Bestimmung der Quantenausbeute	
3.1: Absolute Werte	36
3.2: Abhängigkeit der Quantenausbeute von der Lichtintensität	38

IV: Diskussion möglicher Ursachen der Infrarotverschiebung	
1: Kristallstruktur und Stöchiometrie	41
2: Austausch von Ruthen durch andere Übergangsmetallatome	
2.1: Zur möglichen Bedeutung von Eisen	
im Kristallgitter von RuS_2	43
2.2: Versuch der Synthese von Mischphasen aus RuS_2	
mit anderen Übergangsmetallsulfiden	51
V: Photoelektrochemisches Verhalten von RuS_2 gegenüber Wasser	
als Reaktionspartner	
1: Experimentelles	
1.1: Photoelektrochemische Zelle	54
1.2: Probenmontierung	56
1.3: Strom-Spannungs-Kurven unter intermittierender Belichtung	58
2: Zur Bedeutung der thermodynamischen Redoxpotentiale	58
3: Elektrochemische Stabilisierung der Photoelektroden	60
4: Reaktionsprodukte an stabilisierten Photoelektroden	
4.1: Gasförmige Produkte	66
4.2: Anodische Korrosionsprodukte	73
4.3: Abschätzung der Korrosionsrate	77
5: Zum Potentialgewinn an RuS_2 -Photoanoden im Vergleich	
zur Sauerstoffentwicklung an RuO_2	78
6: Zum Bild der Quasi-Fermi-Niveaus für Elektronen und Löcher	81
VI: Position des Flachbandpotentials von RuS_2	82
1: Abschätzung über den Verlauf der Strom-Spannungs-Kurven	83
2: Abschätzung nach dem Gärtner-Modell	87
3: Mott-Schottky-Auftragungen	88
VII: Dynamik des Grenzflächenverhaltens von RuS_2 - Teil A	
1: Zum Unterschied der elektrochemischen Reaktionskinetik	
an Metallen und Halbleiterelektroden	94
2: Ungünstige Ladungstransferkinetik:	
Verschiebung von Bandkanten oder Korrosion	97
3: Nachweis der Bandkantenverschiebung unter Belichtung	100
4: Erklärung der Strom-Spannungs-Kurven	
durch Annahme einer Inversionsschicht	106

VIII: Zur photoelektrochemischen Stabilität	
der Rutheniumdichalkogenide	108
1: Zum Einfluß des Valenzbandcharakters	
auf elektrochemische Reaktionswege	113
2: Vergleich des Valenzbandcharakters	
von halbleitenden Rutheniumdichalkogeniden	115
IX: Zur Bedeutung der katalytischen Aktivität des Übergangsmetalls	118
X: Dynamik des Grenzflächenverhaltens von RuS_2 - Teil B	
1. Charakterisierung der Oberflächenzustände	119
1.1: Versuch des direkten Nachweises	
über das Photostrom-Spannungs-Verhalten	120
1.2: Schwierigkeiten bei der Beschreibung des Strom-Spannungs-	
Verlaufes ohne Einbeziehung von Oberflächenzuständen .	123
1.3: Oberflächenzustände als Zentren für Rekombination	
und Minoritätsladungstransfer	127
1.4: Zustandsdichte und elektrochemisches Verhalten	
der Oberflächenzustände	133
XI: Zusammenfassung	138
XII: Literaturverzeichnis	139

I: EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

Brennstoffherzeugung aus Solarenergie - angesichts schwindender fossiler und nuklearer Energiereserven ist sie als bedeutsame Herausforderung an Forschung und Technologie anzusehen [1,2]. Wertvolle Brennstoffe - unter dem Gesichtspunkt praktischer Anwendung - sind stabile, lager- und transportfähige sowie möglichst ungiftige Substanzen hoher chemischer Energie [2-5]. Ihre Bildung verläuft in endergonischer Reaktion und vorzuziehenderweise unter Freisetzung von Sauerstoff [2].

Die natürliche Photosynthese ist eine solche Reaktion. Grüne Pflanzen bedienen sich in Chloroplasten zusammengefaßter aufwendiger Membransysteme (Thylakoide), um lichtinduziert elektrische und chemische Potentialgradienten aufbauen zu können [6]. Die Bildung von O_2 erfolgt an einem in die Membran eingebetteten Enzymsystem, das 2 - 4 Manganatome als Katalysator der Elektronenübernahme von Wasser enthält [7]. Die räumliche Trennung der elektrochemischen Teilreaktionen ist offensichtlich notwendige Voraussetzung für wirksame Energieumwandlung und technologisch nur unter Verwendung von Halbleiterelektroden zu erreichen [8].

Das erste brennstoffherzeugende System auf Halbleiterbasis wurde von Fujishima und Honda vorgestellt [9,10]. Sie zeigten, daß Licht der Energie $h\nu > 3 \text{ eV}$ an TiO_2 -Oberflächen Wasser in die Elemente zu zerlegen vermag, sofern der H_2 -entwickelnden Gegenelektrode (Platin) eine geringe Spannung aufgeprägt wird (negativ relativ zu TiO_2). Ohne zusätzliche Polarisierung läuft die Wasserspaltung z.B. an $SrTiO_3$ ab [1], eine Photoanode, die selbst unter intensivster Belichtung keine Zersetzung erleidet [11]. Beide Verbindungen absorbieren jedoch wegen ihrer großen Bandlücke ($E_g \geq 3 \text{ eV}$) nur einen geringen Teil des Sonnenspektrums.

Höhere Absorption durch Verringerung von E_g muß offenbar zwangsläufig durch eine größere Hilfsspannung für die kathodische Gegenreaktion erkauft werden: Das Valenzband oxidischer Halbleiter besitzt einen

festen Potentialwert bei ca. + 2.9 V/NHE [12,13]. Abweichungen von dieser Regel lassen sich nur bei Einbau von Übergangsmetallen ins Kristallgitter erreichen, meist unter Verlust der thermodynamischen Stabilität der Elektroden gegen Sauerstoffentwicklung [12].

Die Abkehr von Oxiden z.B. zu Sulfiden ist ebenfalls mit Stabilitätsproblemen verbunden [8]. Ein Konzept der kinetischen Stabilisierung von Photoelektroden geht auf Tributsch zurück [14-19]: Leitet sich das Valenzband des Halbleiters von Übergangsmetallzuständen ab (hoher d-Charakter), entsprechen photoerzeugte Minoritätsladungsträger keinen gebrochenen Bindungen innerhalb des Festkörpers, eine anodische Auflösung sollte folglich nicht stattfinden. Tatsächlich erwiesen sich die Verbindungen bei Verwendung in regenerativen Solarzellen als außerordentlich stabil.

Mit RuS_2 wurde ein Halbleiter identifiziert, an dem in guter Quantenausbeute O_2 -Entwicklung aus Wasser stattfindet [20]. Die für die Aufrechterhaltung der H_2 -Entwicklung an der Gegenelektrode aufzuprägende Hilfsspannung war jedoch überraschend hoch. Die Untersuchung der Ursachen hierfür ist eine wichtige Zielsetzung der vorliegenden Arbeit.

Begriffe wie „Flachbandpotential“, „Inversionsschichten“, „Oberflächenzustände“, „Bandkantenverschiebung“ oder „Ladungstransferkinetik“ werden den photoelektrochemischen Teil der Arbeit prägen. Die Analyse der Elektrodenprozesse konzentriert sich dabei auf die anodische Teilreaktion der Wasserspaltung.

Photoelektronenspektroskopie (ESCA) an den Rutheniumdichalkogeniden soll den Zusammenhang zwischen kinetischer Elektrodenstabilität und elektronischem Charakter der Energiebänder erleuchten helfen. Allem vorangestellt sei jedoch die Beschreibung und Auswertung der Materialherstellung, gefolgt von der Diskussion der Photoströmspektren, welche bisweilen mehr Fragen aufwarfen, als ursprünglich erwartet.

II: KRISTALLZUCHT UND FESTKÖRPERPHYSIKALISCHE CHARAKTERISIERUNG

II.1: Behandlung der verwendeten Quarzgefäße

Quarzgeräte (Schiffchen und Ampullen) wurden in frisch angesetztem Königswasser (konz. HCl + 60% HNO_3 , Volumenverhältnis 3:1) über Nacht stehen gelassen. Es folgte Spülung mit destilliertem Wasser (3.), Aceton (1.), dest. Wasser (6.). Die Lagerung erfolgte im Trockenschrank (ausschließlich für Glas- und Quarzgefäße) bei ca. 100°C . Vor dem Experiment wurden die Ampullen i.a. ausgeglüht.

Abgeschmolzen wurde mit einem speziellen Brenner (Erdgas/O_2) entweder an Verjüngungen der Ampulle bzw. durch Zusammenschmelzen des äußeren Quarzmantels mit einem eingelegten Quarzstück geringeren Durchmessers.

Das während des Abschmelzvorganges wirksame Vakuum war i.a. besser als $7 \cdot 10^{-5}$ bar (Kristallsynthese in Te-Schmelze) bzw. $< 10^{-6}$ bar (Bi-Schmelze). Die Druckmessung erfolgte dabei an der Saugöffnung der Öl-Diffusionspumpe. Zwischen Pumpe und Ampulle war eine mit flüssigem Stickstoff gefüllte Kühlfalle angebracht.

II.2: Verfahren zur Synthese von RuS_2

Rutheniumdisulfid findet sich in der Natur als Laurit [21]. Es kristallisiert in Pyrit-(C2)-Struktur, Raumgruppe $\text{Pa}3$ [22]. RuS_2 ist thermisch außerordentlich stabil, der partielle Zersetzungsdampfdruck von S_2 über RuS_2 -Pulver bei $T = 1200^\circ\text{C}$ ist geringer als 0.1 atm [23,24]. Bei dieser Temperatur ist das Material noch immer ein Festkörper. Von der RuS_2 -Stöchiometrie abweichende stabile Ruthenium-Schwefel-Phasen sind nicht bekannt [24].

Gesinterte RuS_2 -Proben wurden für die erste photoelektrochemische Charakterisierung des Materials verwendet [25,26]. Die Interpretation der Untersuchungen gestaltete sich jedoch aufgrund der Porosität und hohen Störstellenkonzentration der Proben schwierig. Es ist daher die Synthese von Einkristallen mit einer Oberfläche $> 0.1 \text{ mm}^2$ anzustreben. Solche lassen sich für photoelektrochemische Experimente bequem handhaben (vgl. Kap. V.1.2).

Elektrochemische Methoden zur Synthese photoaktiver Halbleitermaterialien wurden z.B. für MoS_2 angewandt [27]. Bei Temperaturen von $800^\circ \dots 900^\circ\text{C}$ entstehen kathodisch aus einer $\text{MoO}_3/\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Schmelze photoaktive Einkristalle von mehreren mm^2 Oberfläche.

Versuche, RuS_2 elektrochemisch aus wäßrigen Sulfid-Lösungen auf natürlichen Pyrit-Kristallen als Matrix abzuscheiden, zeigten nur Teilerfolge [28]. Die Photoaktivität der erhaltenen Schichten ist bisher zu gering.

Da kongruentes Schmelzen von RuS_2 unter üblichen experimentellen Bedingungen (T bis 1200°C) nicht erreicht werden kann (s.o.), erfolgten sämtliche bekannten [20,29,30] bzw. im Rahmen dieser Arbeit ausgeführten Syntheserversuche ausgehend von pulverförmigem RuS_2 .

Der experimentelle Aufwand mußte den v.a. anfänglich beschränkten apparativen Möglichkeiten angepaßt werden. Die wichtigsten Unterschiede in der Verfahrensweise betreffen die Schmelzzuchtverfahren in Tellur bzw. Wismut. Abweichungen sind im Text mit dem jeweiligen chemischen Symbol des Solvens gekennzeichnet.

II.2.1: Herstellung von RuS_2 -Pulver

Die Synthese von pulverförmigem RuS_2 erfolgte direkt aus den Elementen in Anlehnung an Ref. [24].

Schwefel (Merck, sublimiert [Te], bzw. Ventron, m6N, Klumpen [Bi]) wurde durch Sublimation in einer zugeschmolzenen, evakuierten Pyrex-Röhre [Te], bzw. durch Aufschmelzen unter Vakuum in Quarz (10^{-6} bar) [Bi] nachgereinigt.

Ruthen (Merck Nr. 12316 LAB [Te], bzw. Ventron, 240 mesh, m4N7 [Bi]) wurde direkt für die Synthese eingesetzt. Vorherige Reduktion in H_2 (700°C) resultierte in deutlich langsamerer Reaktionsrate mit Schwefel. Die Elemente wurden in stöchiometrischem Mengenverhältnis unter Vakuum in Quarzampullen verschlossen {5g (Ru+2S) in Ampullen von ca. 150 mm Länge • 18 mm Innendurchmesser [Te], bzw. bis 25 g (Ru+2S) [Bi], Ampulle: ca. 400 • 22 mm}. Die Wandstärke des Quarzmaterials betrug i.a. 1.5 - 2 mm.

Anschließend wurden die Ampullen in Einzonen- [Te] bzw. Zweizonen-öfen [Bi] erhitzt {400° ... 900°C mit 100°C/Tag Temperaturanstieg [Te], bzw. 450°C (Schwefel-seite) und 900°C (Ru-Seite) fest eingestellter Temperatur für drei Tage [Bi]}.

Das fein pulverige Reaktionsprodukt ist von grau-violetter Färbung. Durch Anlegen eines Temperaturgradienten an die noch verschlossene Ampulle (z.B. 400°C → 20°C) wurden geringe Mengen von Schwefel zur kalten Seite transportiert (ca. 2.5% der Einwaage). Die Reaktion verlief somit nicht vollständig, sondern nur bis zu $RuS_{1.95}$, in Einklang mit Ref. [24,31]. Der Einsatz eines Schwefel-Überschusses bis zu 5 Mol% führte zu keiner Verbesserung des Resultats.

Debye-Scherrer-Aufnahmen zeigten identische Winkel- und Intensitätsverteilungen, wie aufgrund Ref. [22] erwartet. Die Auswertung empfindlicherer Messungen auf Filmmaterial am TNO Utrecht [32] bewiesen die Gegenwart von Spuren von Ru neben RuS_2 . Dies wird ebenfalls in Ref. [24] beschrieben.

Die im weiteren als „ RuS_2 -Pulver“ bezeichnete Mischung besitzt somit die Zusammensetzung $Ru_{0.925}(RuS_2)_{1.975}$.

II.2.2: Herstellung von einkristallinem RuS_2

Phasendiagramme von RuS_2 im Gleichgewicht mit einer beliebigen anderen Substanz (außer S_2 -Dampf [24]) sind bisher nicht bekannt [33]. Zur Synthese von Einkristallen sind jedoch zwei Verfahren qualitativ beschrieben. In beiden Fällen wird n- RuS_2 erhalten:

1) in Te gelöstes RuS_2 kristallisiert beim Verdunsten des Lösungsmittels am heißeren Ampullenende in Größen um 1 mm^3 aus [20,29]. Beste Resultate [31] wurden erhalten in einem über die Ampullenlänge homogenen Temperaturgefälle von $925^\circ \dots 920^\circ\text{C}$ (Dauer der Synthese: ca. 2 Wochen);

2) der chemische Transport von RuS_4 in der Gasphase wurde erreicht durch JCl_3 , S_2Cl_2 sowie Mischungen der Komponenten [30]. Kristalle bis 4 mm Kantenlänge wuchsen innerhalb eines Monats in einem Temperaturgradienten von $1040^\circ \dots 1020^\circ\text{C}$.

II.2.2.a: Zur Kristallsynthese durch Verdunsten des Lösungsmittels

Erste Syntheseversuche erfolgten in Anlehnung an Ref. [20,31]. Um mit dem zur Verfügung stehenden Ofen die geforderte Temperaturdifferenz von maximal 5°C zwischen der RuS_2/Te -Lösung und dem kälteren Ampullenende einzuhalten, wurden gekrümmte Ampullen von ca. 5 cm Länge eingesetzt (Abb. 1):

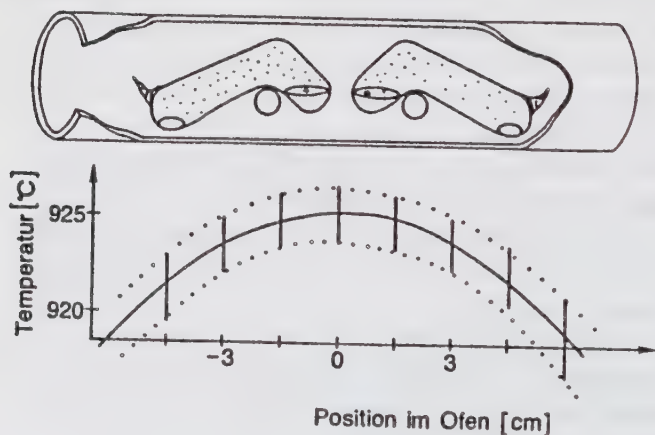


Abb. 1: Versuchsanordnung zur Kristallzüchtung aus Tellur durch Verdunsten des Lösungsmittels. Eingezeichnet sind die ungefähren Ampullenlagen im Ofen sowie der gemessene Temperaturverlauf (mit Streubreite der Meßwerte) innerhalb des elektrisch beheizten Rohres.

Die kleinen, zu Versuchsbeginn nur einseitig mit jeweils ca. 1.4 g der im Achat-Mörser homogenisierten RuS_2/Te -Mischung (1:8, nach Gewicht) beschickten Ampullen mußten in das 40 cm lange und 3 cm schmale Keramikrohr eingeführt werden. Hierzu wurden die beiden vorher in N_2 gekühlten Ampullen mit den zugehörigen Quarzstäben zur aufrechten Halterung (Abb. 1) mittels eines Tropfens Wasser an einen Glasstab „geklebt“ und vorsichtig in den Ofen geschoben.

Nach 18 Tagen wurde der Versuch durch Ausschalten des Ofens abgebrochen. In beiden Reaktionsgefäßen waren ca. 80% des Lösungsmittels auf die kältere Ampullenseite (vgl. Abb. 1) übergegangen. Der dort befindliche größere Klumpen sollte nach der Erwartung aus reinem Tellur bestehen, der kleinere mit RuS_2 -Kristallen vermischt sein.

Die jeweiligen Te-Brocken wurden in getrennten Gefäßen in Königswasser aufgelöst (vgl. Kap. II.3). Interessanterweise waren auf beiden Ampullenseiten Kristalle von 0.1 - 0.4 mm Durchmesser entstanden, im Gegensatz zur Erfahrung vorangegangener Experimente [20,31].

Eine einfache Erklärung dieses Phänomens wäre die Annahme, daß der „Transport“ von RuS_2 in der Ampulle nicht chemisch, sondern vielmehr durch Erschütterungen während des Beschickens des Ofens stattfand. Tatsächlich waren beim Entlanggleiten des Glasstabes am Keramikrohr hörbare Schwingungen entstanden. Bei Richtigkeit dieser Hypothese müßten Kristalle auch in einer einfachen Ampulle mit einer Lösungszone entstehen, in der diese auf konstanter Temperatur gehalten wird („Ostwald-Reifung“).

II.2.2.b: Einkristalle durch Schmelzzucht bei konstanter Temperatur

Das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen wird (bei dreidimensionalem Wachstum) für größere Kristalle immer kleiner. Wegen der Größenabhängigen Oberflächenenergie ist somit eine Schmelze mit Kristalliten unterschiedlicher Dimensionen prinzipiell nicht im thermodynamischen Gleichgewicht. Das Wachsen größerer Kristalle auf Kosten kleinerer in einer gesättigten Lösung homogener Temperaturverteilung wird als „Ostwald-Reifung“ bezeichnet [34].

Die Kristallzucht sollte sich folglich vereinfachen lassen. Es wurden einfache Quarzampullen verwendet von 6 - 8 mm Innendurchmesser, 1.5 - 2 mm Wandstärke und ca. 80 mm Länge. Die im Mittel eingewogene Menge der RuS_2 /Te-Mischung betrug ca. 2 g.

Zunächst wurden die Zuchttemperatur T und das relative Gewichtsverhältnis Q von RuS_2 zum Solvens variiert. Für $T = 920^\circ\text{C}$ resultierten in 3 - 5 Tagen Kristalle um 1 mm Kantenlänge. Bei geringeren Temperaturen ($T = 800^\circ\text{C}$) erfolgte das Wachstum deutlich langsamer. Die Kristallgröße hing scheinbar wenig ab vom gewählten $Q = 1/8 \dots 1/50$. Nach „Impfen“ (Zugabe eines Kristalls von ca. 1 mm^3 zur RuS_2 /Te-Mischung) wuchsen Kristalle bis ca. 2 mm Durchmesser heran. Weiter erhöht werden konnte dieser Wert durch langsames Abkühlen der Schmelze ($2^\circ\text{C}/\text{Std.}$). In diesem Fall bildete sich ein Einkristall von ca. 4 mm Durchmesser (Abb. 2):

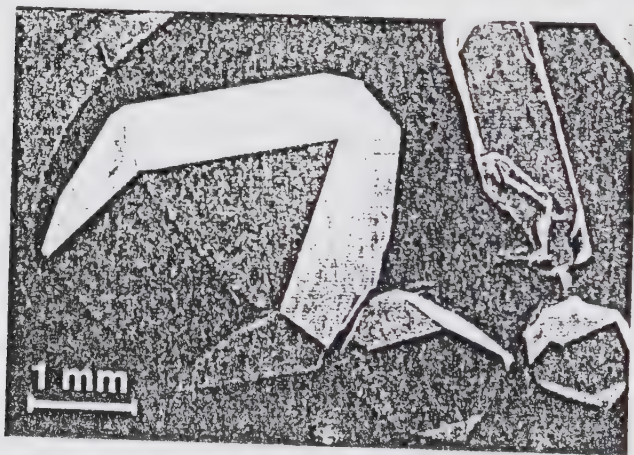


Abb. 2: In Tellur-Schmelze gezüchtete RuS_2 -Einkristalle. Der größte Kristall entstand durch langsame Verringerung der Schmelztemperatur, alle übrigen bei $T = 920^\circ\text{C} = \text{konstant}$.

Der Mechanismus des Kristallwachstums bei konstanter Temperatur könnte somit durchaus einer Ostwald-Reifung entsprechen. Jedoch wurden Einflüsse von Restinhomogenitäten der Temperaturverteilung (vgl. Abb. 1) nicht weiter untersucht. Bedingt durch Konvektionsphänomene ist auch eine lokale Übersättigung der Schmelze in Zonen tieferer Temperatur in Betracht zu ziehen.

Sofern das Abkühlen der Öfen bis zum Schmelzpunkt von TeIur (450°C [35]) rasch erfolgt (< 2 Std.), sollte das bei der Zuchttemperatur in Lösung befindliche RuS_2 nicht zur Ausbeute an größeren Kristallen beitragen. Aus der Differenz der Einwaage an RuS_2 und der Rückwaage an Kristallen sollte sich ein Anhaltspunkt für die temperaturabhängige Löslichkeit ergeben.

Für gleiche Zuchttemperatur, aber verschiedene RuS_2/Te -Verhältnisse Q , wurden stark abweichende Ergebnisse gefunden. Bei größerer Verdünnung ($Q < 1/15$) überstieg die Kristallmasse i.a. den vorherigen Einsatz an RuS_2 -Pulver. Dies ist nicht mit der Annahme zu verstehen, daß ausschließlich RuS_2 gebildet wird.

Abb. 3 zeigt einen als Zwillings ausgebildeten RuS_2 -Kristall mit guten Photoeffekten. Auf der RuS_2 -Oberfläche sind Kristallite von RuTe_2 in Form kleiner Inseln aufgewachsen.

Die Röntgenfluoreszenzanalyse von Abb. 3 a wurde integrierend über ca. 5% der Gesamtoberfläche des Kristalls ausgeführt. Neben Ruthenium und Schwefel sind nur sehr geringe Spuren von Tellur an der Gesamtemission monochromatischer Röntgenstrahlung beteiligt (vgl. Signalposition der Te-L_{α} in Abb. 3 b).

Ein kleiner Peak wird noch durch die K_{α} -Emission von Fe verursacht. Der abgebildete Kristall wurde eingehend photoelektrochemisch untersucht. Interessanterweise zeigte eine Kristallhälfte p-Leitung, in der anderen waren Elektronen die Majoritätsladungsträger.

Die aufgewachsenen RuTe_2 -Kristallite stellen somit eine nur geringe Veränderung der Gesamtzusammensetzung der RuS_2 -Phase dar und erklären allein nicht die beobachtete Gewichtserhöhung während des Zuchtvorgangs (s.o.).

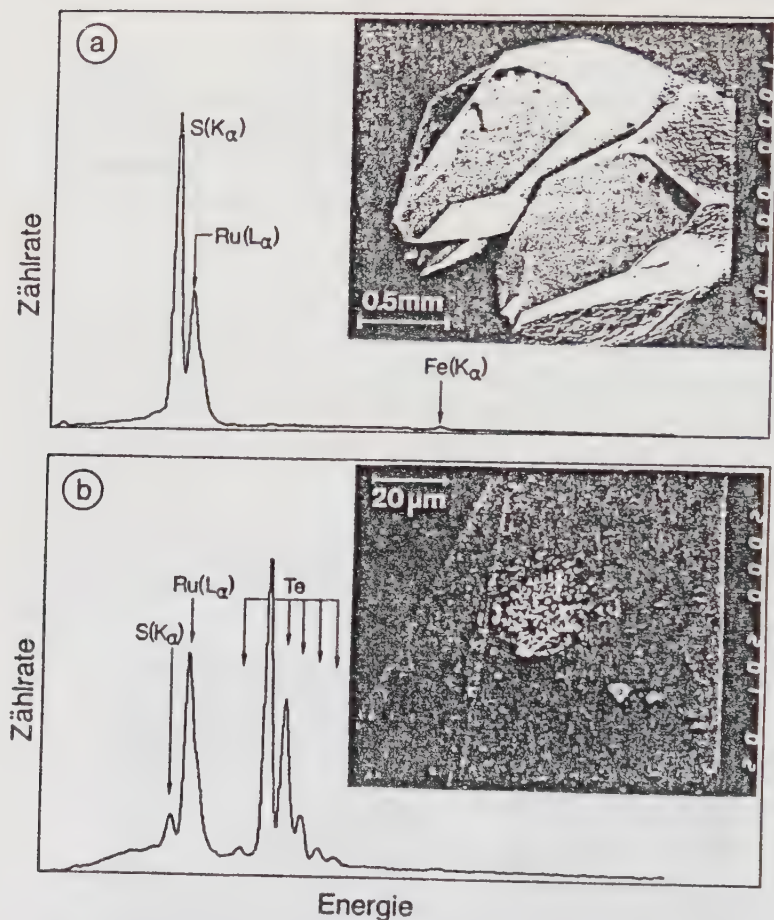


Abb. 3: a) in Tellur gezogener RuS_2 -Zwillingskristall mit kleinen aufgewachsenen Inseln (helle Flecken). Der zur elektrischen Kontaktierung verwendete Graphit-Leitkleber erscheint aufgrund verringerter Elektronenstreuung dunkel. Die Röntgenfluoreszenzanalyse beweist die Zusammensetzung RuS_x (die Identifizierung als RuS_2 erfolgte durch Debye-Scherrer-Aufnahmen).

b) Ausschnitt aus (a), die helleren Inseln entsprechen Aggregaten kleiner $RuTe_x$ -Kristallite. Offenbar sind derartige Kristallite auch im RuS_2 -Kristall selbst mit eingeschlossen (vgl. „Schatten“ im Umkreis des $RuTe_x$ -Aggregats).

Neben RuS_2 wird jedoch auch reines kristallines RuTe_2 erhalten. Die beiden Rutheniumdichalkogenide besitzen identische Gitterstruktur [22], jedoch entstand ein beträchtlicher Anteil des Tellurids in Form dünner polykristalliner Plättchen (Abb. 4):

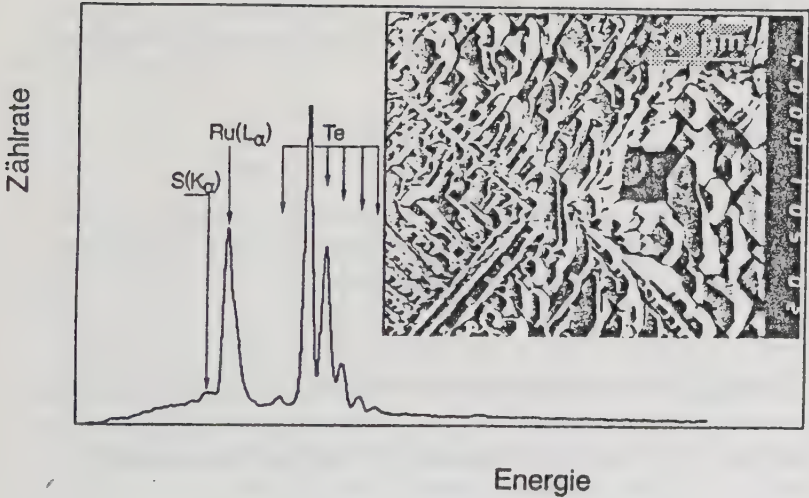


Abb. 4: Ausschnitt aus polykristallinem RuTe_2 und Röntgenfluoreszenzanalyse. Die Probe entstand zusammen mit RuS_2 in einer Ampulle.

Die Trennung von gleichzeitig entstehendem einkristallinem RuS_2 und RuTe_2 ist i. a. mit bloßem Auge nicht möglich und erfolgte bei kleineren Kristallen (0.3 - 2 mm) elektrochemisch sowie durch Röntgenfluoreszenzanalyse, bei größeren Proben auch durch Dichtebestimmungen [$\rho(\text{RuS}_2) = 6.22 \text{ g/cm}^3$ [36]; $\rho(\text{RuTe}_2) = 9.07 \text{ g/cm}^3$ [37]].

Der Dichteunterschied zwischen RuS_2 und RuTe_2 erklärt den beobachteten Gewichtszuwachs zwischen RuS_2 -Pulver und der Ausbeute an Kristallen (s.o.).

Für eine systematische Durchführung der Kristallzüchtung aus Tellurschmelzen sollte das Phasendiagramm bekannt sein. Dieses ist jedoch offensichtlich ein ternäres (Ru / S / Te) mit mindestens vier Komponenten (RuS_2 / S / RuTe_2 / Te) und folglich nur in aufwendiger Weise bestimmbar. Die zusätzlichen Gefahren durch den hohen und schwer kontrollierbaren S_2 -Dampfdruck motivierten die Suche nach anderen Lösungsmitteln.

II.2.3: Eignung verschiedener Lösungsmittel für die Kristallzucht

von RuS_2 aus der Schmelze

Keine genauen Phasendiagramme von Ruthenium mit anderen chemischen Elementen sind bekannt [33]. Bei der Suche nach einem geeigneten Solvens neben Tellur wurde von folgenden Überlegungen ausgegangen:

- 1) das Lösungsmittel darf nicht irreversibel mit RuS_2 reagieren,
- 2) es darf (auch nicht im Gaszustand) die Quarzampullen angreifen,
- 3) es soll über einen möglichst großen Temperaturbereich flüssig sein und dabei einen geringen Dampfdruck besitzen,
- 4) die Löslichkeit von RuS_2 sollte gut, aber begrenzt, und möglichst temperaturabhängig sein.

Zum Abtrennen der Kristalle vom Solvens nach dem Experiment, vgl. Kap. II.3.

Die durchgeführten Versuche sind in Tab. 1 mit den wichtigsten Ergebnissen zusammengestellt.

Tab. 1: Verhalten von RuS_2 -Einkristallen in verschiedenen Lösungen bei höheren Temperaturen. Jeweils 2 - 3 Kristalle waren zusammen mit dem Lösungsmittel unter Vakuum in einer Quarzampulle eingeschmolzen. Versuchsdauer: 12 - 16 Stunden, danach wurde die Ampulle abgeschreckt.

Lösungs- mittel	Tempera- tur [°C]	Beobachtungen
Bi	900	Kristalle angelöst, Gewichtsverlust mit T. zunehmend, Löslichkeit > 2% bei T = 1100°C
	1100	
In	1100	starker Quarzangriff, Zersetzung von RuS_2 (H_2S -Geruch beim Auflösen in HCl)
Pb	450	Zersetzung, nach 2 Tagen in HNO_3 nur gelbl.- weißes u. schwarzes Pulver ($\text{PbSO}_4/\text{PbO}/\text{RuO}_2$?)
	1100	
PbCl_2	550	Zersetzung, mehr Produkt als eingesetztes RuS_2 , langsam löslich in HNO_3 , evtl. PbS
	900	
Sb	1100	Zersetzung, Bildung einer kristallinen RuSb_x - Phase (Röntgenfluoreszenzanalyse)
Se	650	keine erkennbaren Veränderungen, aus RuS_2 - Pulver bilden sich Kristalle < 0.1 mm ³
Sn	450	Zersetzung (H_2S -Geruch in HCl), Bildung einer kubischen RuSn_x -Phase (vgl. Ref. [33])
	1100	
Te	800	, teilweise Umwandlung in RuTe_2 (vgl. Kap. II.2.2.b)
	920	
Zn	550	Zersetzung und Quarzangriff, H_2S -Geruch beim Auflösen in HCl

Folgendes läßt sich aus Tab. 1 schließen:

- 1) die Verwendung von elektropositiven Elementen wie In, Sn oder Zn führt zur Zersetzung von RuS_2 . Vermutlich ist die Reduktionskraft ausreichend zur Bildung von elementarem Ruthen und den entsprechenden Sulfiden. Zudem ist starker Angriff der Quarzgefäße offensichtlich;
- 2) Anionen-bildende Elemente wie Te, Sb und evtl. auch Se neigen zur Verdrängung des sulfidischen Schwefels aus dem RuS_2 -Gitter;
- 3) die Elemente Pb und Bi, die beide selbst stabile Sulfide bilden, zeigen ein interessantes Verhalten. PbS (kongruenter Schmelzpunkt bei $T = 1112^\circ\text{C}$ [38]) scheint stabiler zu sein als RuS_2 und bildet sich sowohl bei Verwendung von metallischem Blei als Fluxmittel als auch mit PbCl_2 .

In Wismut hingegen scheint eine echte (reversible) Löslichkeit von RuS_2 vorzuliegen. Die Beobachtung, daß in Bi keine Zersetzung stattfindet, ist aufgrund der relativen Zersetzungsdampfdrücke p_Z der Sulfide verständlich (Bi_2S_3 ($T=775^\circ\text{C}$): $p_Z = 1 - 5 \text{ atm}$ [39]; RuS_2 ($T=800^\circ\text{C}$): $p_Z < 2 \cdot 10^{-6} \text{ atm}$. [24]).

Die Eignung von Wismut als Solvens für die Züchtung von RuS_2 -Einkristallen wird im weiteren eingehend untersucht.

II.2.3.a: Einkristallines RuS_2 aus Wismut/ RuS_2 -Schmelzen

Durch ein einfaches Experiment konnte die prinzipielle Eignung von Bi-Schmelzen für die Kristallzucht von RuS_2 bewiesen werden:

Eine Menge von 0.2 g RuS_2 -Pulver wurden mit 8 g Bi in einer Ampulle von $T = 1100^\circ\text{C}$ auf 500°C langsam abgekühlt ($4^\circ\text{C}/\text{Std.}$). Es waren RuS_2 -Einkristalle von meist $0.3 - 1 \text{ mm}^3$ entstanden, die bei der photoelektrochemischen Charakterisierung gute Photoeffekte zeigten. Die Bildung anderer Phasen als RuS_2 wurde nicht beobachtet.

Wismut weist einen wichtigen Vorteil für die Kristallzucht von RuS_2 auf: durch die Wechselwirkung mit Schwefel steigt der Dampfdruck von S_2 über einer Bi/S-Schmelze mit z.B. 10 Atom% Schwefel bei Temperaturerhöhung nur langsam an. Mit $\log p(\text{S}_2) \sim 1/T$ [39] sowie den $p(\text{S}_2)$ -Werten für $T = 705^\circ\text{C}$ und $T = 800^\circ\text{C}$ [39] läßt sich $p(\text{S}_2)$ für $T > 800^\circ\text{C}$ extrapolieren. Für $T = 1200^\circ\text{C}$ errechnet sich $p(\text{S}_2) \approx 6 \text{ Torr} \ll 1 \text{ atm}$. Für die RuS_2 -Synthese läßt sich somit der Schwefelgehalt gefahrlos variieren, das Lösungsmittel wirkt quasi als „Puffer“ gegen Überdruckbildung.

Als geringfügiger experimenteller Nachteil sei die Eigenschaft von Wismut genannt, sich beim Erstarren auszudehnen (Ampullen springen).

Die Reinigung von Wismut erfolgte durch Aufschmelzen in Booten aus pyrolytisch abgeschiedenem Bornitrid („PBN“) in reduktiver Atmosphäre ($\text{H}_2/\text{Ar} \sim 1:5$, 700°C , 1 Std.). Die vorher deutlich sichtbare Oxidhaut wird dabei entfernt (danach metallischer Glanz sowie höhere Oberflächenspannung des flüssigen Bi).

II.2.3.b: Löslichkeit von RuS_2 in Wismut

Die Bestimmung der Löslichkeit erfolgte aus dem Gewichtsverlust von RuS_2 -Kristallen im Kontakt mit definierten Mengen an Bi im Temperaturbereich von $T = 350^\circ \dots 1192^\circ\text{C}$. Hierzu wurden bereits synthetisierte RuS_2 -Kristalle mit Bi (typisch: 1 – 2 g) in kleinen Quarzampullen (Länge $\approx 80 \text{ mm}$, Innendurchmesser ca. 6 mm) abgeschmolzen und auf verschiedene Temperaturen aufgeheizt. Die Ampullen wurden senkrecht stehend bzw. stark geneigt positioniert, um eine einheitliche Schmelzzone zu erhalten.

Nach 15 – 24 Stunden Versuchsdauer konnte von einer Sättigung der Schmelze ausgegangen werden, und die heißen Ampullen wurden direkt in kaltem Wasser abgeschreckt, um eine Meßwertverfälschung durch Kristallisation während der Abkühlphase weitgehend auszuschließen. Die maximale Transferzeit Ofen $\rightarrow$ Wasser betrug ca. 5 sec.

Nach Entfernen des Bi durch HNO_3 blieb ein grau-schwarzes Pulver (in Bi gelöstes RuS_2) sowie die zugesetzten RuS_2 -Kristalle (1 - 3 Stück) mit deutlich angeätzten Oberflächen zurück. Der kristalline Anteil wurde zurückgewogen und aus dem Gewichtsverlust die Löslichkeit in Bi berechnet (Tab. 2):

Tab. 2: Löslichkeit von RuS_2 in Wismut bei unterschiedlicher Temperatur.

Temperatur [°C]	Löslichkeit ($\cdot 1000$) RuS_2 [mg] / Bi [g]
350	0.578
550	1.352
700	2.638
800	5.585
900	6.566
900	6.617
900	6.676
1000	15.73
1000	14.36
1050	24.74
1100	25.97
1100	31.41
1192	56.26

Aus den Meßwerten der Tab. 2 geht hervor, daß die Löslichkeit von RuS_2 in Bi klein ist. Die Lösung sollte somit näherungsweise als ideal betrachtet werden können.

Das chemische Potential von RuS_2 μ wird sich im Gleichgewichtsfall in beiden Phasen (Index K: Kristall, L: Lösung) ausgleichen [40]:

$$\mu_K = \mu_L = {}^\circ\mu_L + RT \cdot \ln X_{\text{RuS}_2} \quad (1)$$

mit R, T = allgem. Gaskonstante bzw. absolute Temperatur und X_{RuS_2} : „Molenbruch“ von RuS_2 in Lösung.

Die Potentiale μ_K , ${}^\circ\mu_L$ entsprechen den freien Reaktionsenthalpien des Festkörpers ${}^\circ G_K$ bzw. der reinen Flüssigkeit ${}^\circ G_L$. Somit gilt [40]:

$${}^\circ G_K - {}^\circ G_L = RT \cdot \ln X_{\text{RuS}_2}$$

und mit $\frac{\partial(G/T)}{\partial T} = -H/T^2$:

$$\frac{{}^\circ H_L - {}^\circ H_K}{RT^2} = \frac{d}{dT} \ln X_{\text{RuS}_2} \quad (2)$$

Definiert man den Enthalpieunterschied ${}^\circ H_K - {}^\circ H_L$ als latente Schmelzwärme ΔH_f , so ergibt sich für $\Delta H_f = \text{konstant}$ im untersuchten Temperaturbereich durch Integration von Gleichung (1):

$$\frac{\Delta H_f}{R} \cdot \left\{ \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right\} = \ln X_{\text{RuS}_2} \quad (3)$$

mit T_0 : Schmelzpunkt von RuS_2 . Beim Auftragen von $\ln X_{\text{RuS}_2} \longleftrightarrow 1/T$ ergibt sich aus der Steigung der Meßkurve: $\Delta H_f \approx 75 \text{ kJ/mol}^2$ sowie aus dem Abszissenwert für $\ln X_{\text{RuS}_2} = 0$ ($X_{\text{RuS}_2} = 1$) der hypothetische Schmelzpunkt von RuS_2 zu: $\text{Smp}(\text{RuS}_2) = 2425^\circ (\pm 100^\circ) \text{C}$ (Abb. 5):

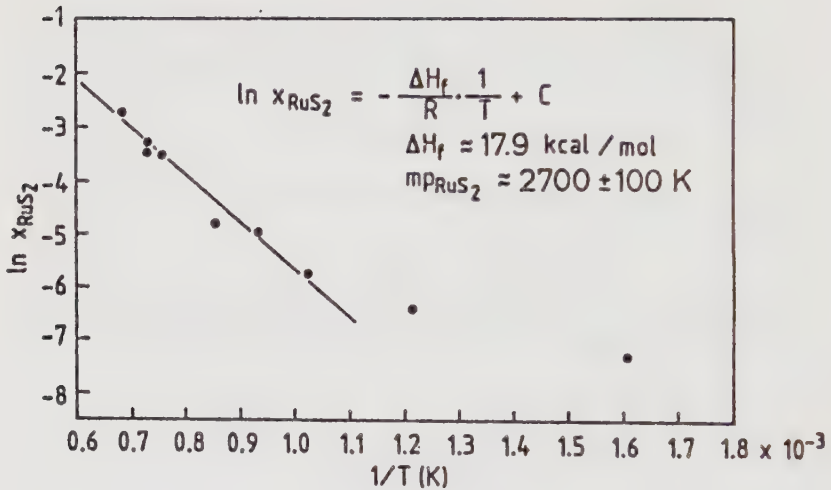


Abb. 5: Auftragung des Logarithmus des Molenbruchs von RuS_2 in Wismut $\ln x_{\text{RuS}_2}$ gegen $1/T$. Aus der Auftragung ergibt sich die latente Schmelzwärme ΔH_f sowie der hypothetische Schmelzpunkt von RuS_2 .

Die thermodynamische Ableitung wurde für die Annahme einer idealen Lösung vorgenommen, d.h. die Zusammensetzung „ RuS_2 “ bleibt auch in der Schmelze erhalten. In Kap. II.2.3.d wird jedoch gezeigt, daß Schwefelüberschuß die Löslichkeit von RuS_2 in Bi merklich verringert. Dies deutet auf einen dissoziativen Lösungsmechanismus hin, womit der praktische Schmelzpunkt weit über 2400°C liegen könnte.

Die Meßwerte der Tab. 2 spiegeln weiterhin teilweise den Verlauf des zweidimensionalen Phasendiagramms für das System RuS_2/Bi wider. Eine Erweiterung des Meßbereichs würde Schmelztemperaturen $\gg 1200^\circ\text{C}$ erfordern (mit Quarzgefäßen nicht zugänglich).

Für Kristallzuchtexperimente wurden i.a. die gefundenen Löslichkeitswerte zugrunde gelegt. Meist wurde Wismut mit 2.5 Gewichts-% RuS_2 auf $T = 1100^\circ\text{C}$ erhitzt, wo sich alles RuS_2 -Pulver lösen sollte (vgl. Tab. 2). Anschließend erfolgte die Abkühlung mit ca. $2^\circ\text{C}/\text{Std.}$ bis auf $T = 800^\circ\text{C}$, dort wurde der Ofen abgeschaltet. Kristalle bis zu 7 mm Durchmesser (mit Versetzungen) entstanden.

Da die Temperaturabhängigkeit der Dichte von Wismut bekannt ist [41], wurde folgendes Experiment möglich: eine durch eine Verjüngung zweigeteilte Ampulle wurde aufrecht stehend von $T = 1100^\circ\text{C}$ auf 800°C abgekühlt. Das Schmelzvolumen war so bemessen, daß beim Erreichen der Sättigung der Lösung bei ca. 1050°C der Metallspiegel genau die Verjüngung passieren mußte. Die Zahl schwimmender Keime von RuS_2 ($\rho = 6.22 \text{ g/cm}^3$ [36]) sollte somit relativ gering sein. Es entstanden Einkristalle von einheitlich ca. $5 - 10 \text{ mm}^3$ ohne Stufen oder Versetzungen.

II.2.3.c: Elementaranalyse von RuS_2

Aus der im Temperaturbereich von $1465 \text{ K} > T > 620 \text{ K}$ untersuchten Löslichkeit von RuS_2 in Wismut ergeben sich keine Hinweise auf die Existenz von Mischphasen zwischen RuS_2 und Bi (stetiger Verlauf der Meßpunkte im Phasendiagramm ohne Eutektika). RuS_2 sollte somit aus seiner Schmelze mit Bi als Reinsubstanz auskristallisieren (ohne Bi-Einschlüsse).

Trotzdem ergibt die Elementaranalyse der gezüchteten Einkristalle durch Funkenerosionsmassenspektroskopie einen unerwartet hohen Wismut-Anteil von ca. 1.1% der Gesamtzahl der Gitteratome (Tab. 3).

In Anteilen von 60 - 220 ppm liegen neben Te die Übergangsmetalle Cr, Fe und Cu vor, weiterhin die elektropositiven Elemente Mg und Al. Dies sind z.T. Elemente, die in der Natur besonders häufig als Begleiter des Si in Silikaten auftreten [42]. Es liegt daher die Vermutung nahe, daß der Einbau von Fremdatomen in RuS_2 durch erhöhte Diffusion der jeweiligen Elemente durch die Ampullenwände begünstigt wird. Silizium ist mit 800 ppm hinter Bi die zweithäufigste Verunreinigung der Kristalle.

Tab. 3: Funkenerosionsmassenspektroskopische Elementaranalyse von Bi-gezüchteten RuS_2 -Einkristallen. Konzentrationen nicht angegebener Elemente blieben unter der apparativen Nachweisgrenze (1 ppm).

Für Durchführung und Auswertung der Messung danke ich Herrn W.W. Szacki

Element	Konzentration [ppm = $\mu\text{g/g}$]
Na	28
Mg	210
Al	54
Si	800
P	26
Cl	14
K	10
Ca	25
Ti	20
Cr	62
Mn	18
Fe	220

Element	Konzentration [ppm = $\mu\text{g/g}$]
Co	20
Ni	42
Cu	135
Zn	23
Ga	1
Rb	0.5
Nb	2
Te	68
Ba	12
Bi	18000
Os	12
Ir	9

Die (nicht angegebenen) Analysenwerte für Ruthenium bzw. Schwefel lagen 0.3% innerhalb der Grenzen der idealen RuS_2 -Stöchiometrie. Die Eignung der Funkenerosionsmassenspektroskopie zur exakten Bestimmung kleiner Stöchiometrieabweichungen ist jedoch durch die Unsicherheit des elementspezifischen und matrixabhängigen Empfindlichkeitsfaktors („relative sensitivity factor“) begrenzt [43]. Andererseits ergibt sich aus dem bekannten S_2 -Dampfdruck über RuS_2 [24] relativ zu den Werten einer schwefelhaltigen Bi-Schmelze [39], daß ein nennenswerter Schwefelunterschuß in den Kristallen nicht zu erwarten ist (vgl. auch Diskussion zu Tab. 1, Kap. II.2.3).

Sollte das photoelektrochemische Verhalten entscheidend von kleinen Stöchiometrieschwankungen abhängen, müßten sich die Kristalleigenschaften durch gezielte Kontrolle des S_2 -Dampfdrucks über der Schmelze während der Zucht, oder durch Tempern bereits gezüchteter Kristalle, klar beeinflussen lassen. Hierauf wurden keine Hinweise erhalten (vgl. Auswertung der Versuche im Zusammenhang mit der Diskussion der Photoströmspektren, Kap. IV.1).

Jedoch zeigte sich ein deutlicher Einfluß der Löslichkeit von RuS_2 in Bi in Abhängigkeit von einem Schwefelzusatz zur Schmelze. Diese Erscheinung wird im folgenden Abschnitt diskutiert.

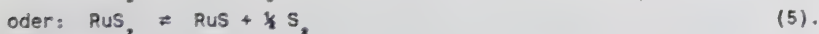
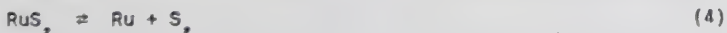
II.2.3.d: Einfluß eines Schwefelüberschusses auf die Löslichkeit

von RuS_2 in Wismut

Es wurde beobachtet, daß nach Zusatz von Schwefel (neben RuS_2 -Pulver) zur Bi-Schmelze die Größe der erhaltenen Kristalle deutlich geringer war als in Experimenten ohne Schwefel-Zugabe. Dies wäre z.B. mit einer verringerten Löslichkeit von RuS_2 zu erklären. Ungelöstes Pulver entspricht einer hohen Anzahl von Keimen, an denen beim Abkühlprozeß Kristallisation erfolgen kann. Die Bestimmung der Löslichkeit in Abhängigkeit vom Schwefelzusatz erfolgte wie in Kap. II.2.3.b beschrieben (Tab. 4).

Wie in Kap. II.2.3.a abgeschätzt, ist der S_2 -Dampfdruck über Bi-Schmelzen bei $T = 1100^\circ C$ vernachlässigbar (< 1 atm), der zugesetzte Schwefel ist somit praktisch vollständig in Lösung.

Die Ergebnisse von Tab. 4 legen einen dissoziativen Mechanismus nahe, wie z.B.:



Die Tatsache, daß Ruthen durch flüssiges Bi nicht angegriffen wird [33], spricht für den Mechanismus (5). Dies konnte durch Computer-Simulation („Trial-and-Error-Verfahren“) bestätigt werden [44]. Das Löslichkeitsprodukt der Gleichgewichtsreaktion (5) wäre bestimmt durch:

$$K_L = n_{\text{RuS}_2} \cdot (n_{\text{S}_2})^{\frac{1}{2}} \quad (6).$$

Für die Auftragung von $\ln(n_{\text{RuS}_2}) \longleftrightarrow \ln(n_{\text{S}_2})$ ist somit eine Gerade der Steigung -2 zu erwarten (eingezeichnet neben den Meßwerten in Abb. 6):

Tab. 4 (links): Löslichkeit L von RuS_2 in Wismut bei $T = 1100^\circ\text{C}$:
Abhängigkeit vom Schwefelzusatz zur Schmelze.

Verhältnis $\text{S}[\text{g}]/\text{Bi}[\text{g}]$ ($\cdot 1000$)	$L(\text{RuS}_2)$ $[\text{g}]/[\text{g}](\text{Bi})$ ($\cdot 1000$)
0	38.4
1	33.7
5	17.9
10	4.23
25	3.34
50	1.04
100	0.60
200	0.64

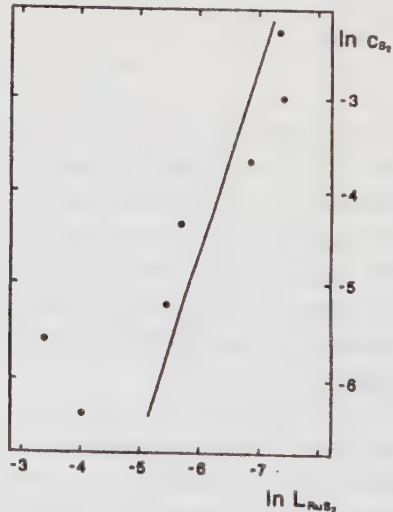


Abb. 6 (rechts): Logarithmische Auftragung von $L(\text{RuS}_2)$ gegen die Konzentration von Schwefel c_{S} in Lösung (vgl. Text).
Konzentrationsangaben in $1000^\circ \text{ g/g[Bi]}$.

Zur Berechnung der Konzentration von S_2 wurde um die Zersetzung von RuS_2 nach Gleichung (5) korrigiert. Wechselwirkungen von Schwefel mit Bi wurden vernachlässigt, die beobachteten Abweichungen in Abb. 6 v.a. bei geringem Schwefelzusatz könnten hierauf zurückzuführen sein.

II.2.4: Zucht von p-leitendem RuS_2

Ohne gezielte Dotierung entsteht RuS_2 i.a. als n-Leiter. Nur in 3 - 5 offenbar zufällig entstandenen Kristallen (darunter eine Kristallhälfte von Abb. 3 a) waren Löcher die Majoritätsladungsträger (nur kathodische Photoströme). Eine Dotierung mit As (elementar oder als vorher synthetisiertes RuAs_2 -Pulver) ergibt p-leitende Proben. Vermutlich wird eine Disulfid-Gruppierung durch ein As^{2-} -Ion ersetzt, das zur Absättigung seiner Elektronenhülle ein Loch ins Valenzband injiziert. Zugaben von 0.1% RuAs_2 (bezogen auf RuS_2) führten zum aus photoelektrochemischer Sicht besten Ergebnis [45]. Dieser relativ geringe Wert notwendiger As-Dotierung ist besonders interessant im Zusammenhang mit der Elementaranalyse von n- RuS_2 (vgl. Kap. II.2.3.c): halbleitende Eigenschaften und Donatorenkonzentrationen um 10^{17} cm^{-3} lassen sich bei der ermittelten Bi-Konzentration von 1.8% nur verstehen, wenn entweder durch Bi eingeführte elektronische Defekte durch Stöchiometrieabweichungen kompensiert werden, oder falls Bi überhaupt nicht zu solchen Defekten führt. Offensichtlich ist letzteres der Fall, da eine relativ geringe Menge As (gegenüber der zu erwartenden Verunreinigung des RuS_2 durch Bi) schon eine völlige Umkehrung des Leitungstyps bewirkt.

II.3: Abtrennen der Kristalle nach Schmelzzuchtverfahren

RuS_2 läßt sich wegen seiner ausgezeichneten chemischen und thermischen Stabilität bequem von sämtlichen untersuchten Lösungsmitteln abtrennen. Neben der zeitaufwendigeren Möglichkeit des Absublimierens in einem Temperaturgefälle (vgl. z.B. Abb. 1), wurde das Solvens i.d.R. chemisch entfernt. Für Wismut war ca. 30% HNO_3 ausreichend (~ 1 Std.), für Tellur wurde Königswasser verwendet (ca. 10 Std.). Die Kristalle wurden mit frischer Säure nachgereinigt, mit Wasser gewaschen und an Luft getrocknet.

Die Löslichkeit von RuS_2 in Königswasser ist als vernachlässigbar zu bezeichnen. Eine Einwaage von 260 mg Kristalliten (mittlerer Durchmesser $\approx 0.5 \text{ mm}$) zeigte nach Behandlung in Königswasser (Raumtemperatur, 15 Std.) keinen erkennbaren Gewichtsverlust ($\pm 0.1 \text{ mg}$).

Die Stabilität von RuTe_2 gegen chemischen Angriff ist vergleichbar derjenigen des RuS_2 , während RuSe_2 bereits von HNO_3 gelöst zu werden scheint. Das Abtrennen von Wismut ist jedoch bei zügigem Arbeiten möglich (Waschen der Kristalle, sobald Bi gelöst). Die Ursache der überraschend geringen Stabilität des RuSe_2 im Vergleich zu RuTe_2 (RuSe_2 erscheint elektrochemisch stabiler, vgl. Kap. VIII), wurde nicht weiter untersucht.

Stabil gegen Königswasser erscheinen ferner die ebenfalls synthetisierten Telluride und Antimonide von Ru, Os, Rh, Ir. OsS_2 konnte nicht über Schmelzzuchtverfahren erhalten werden (Reduktion zum Element in Bi, bzw. Bildung von OsTe_2 / OsSb_x).

III: MESSUNGEN ZUM SPEKTRALEN VERHALTEN VON RuS_2

Die Effektivität eines Halbleiters für die Umwandlung von Solar-energie ist wesentlich beeinflusst durch seine Quantenausbeute Φ (vgl. z.B. Kap. V.5). Wird pro absorbiertem Photon je ein Elektron-Loch-Paar erzeugt, und trägt dieses zum Photostrom I_{ph} bei, gilt $\Phi = 1$ [46]. Ob dieser Wert zumindest annähernd zu erreichen ist, wird entscheidend von der Art des Absorptionsprozesses mitbestimmt [47].

Bei kleineren Absorptionskoeffizienten α , entsprechend hohen Eindringtiefen des Lichts α^{-1} ($\alpha^{-1} \gg W$, W = Ausdehnung der Raumladungszone), wird ein Großteil der Photonen in feldfreien Halbleiterbereichen absorbiert und der Transport von Minoritätsladungsträgern erfolgt weitgehend durch Diffusion. Aufwendige Herstellungsverfahren werden nötig zum Fernhalten von Störstellen, an denen leicht Rekombination erfolgen kann.

Von Vorteil ist eine hohe Absorptionswahrscheinlichkeit ($\alpha^{-1} \sim W$). Hierbei erfolgt die Ladungstrennung v.a. durch Migration, und die Anforderungen an die Materialreinheit sind geringer. Zudem wird der Einsatz dünnerer Halbleiterschichten möglich [48].

III.1: Methoden zur Ermittlung der Absorption

Eine einfache Abschätzung ergibt einen ersten unteren Grenzwert für den Absorptionskoeffizienten α von RuS_2 : Kristallite vom Durchmesser $d \approx 0.02 \text{ mm}$ erscheinen im Lichtmikroskop in Durchsicht völlig dunkel. Mit der Annahme, daß 1% Transmission P/P_0 zu erkennen wäre, folgt aus dem Lambert-Beerschen Gesetz [49]:

$$\frac{P}{P_0} = e^{-\alpha d} < 10^{-2} \quad (7)$$

hieraus: $-\alpha d < -2 \cdot \ln 10$

oder: $\alpha > 2.3 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$

im gesamten Spektralbereich des sichtbaren Lichts. Für eine spektroskopische Bestimmung des Verlaufs von α sind somit kristalline Proben von weniger als $20 \text{ }\mu\text{m}$ Dicke nötig. Entsprechende Scheiben konnten aus natürlichen Pyrit- (FeS_2) -Kristallen durch Polieren hergestellt werden [50]. Mit der gerätebedingt geforderten Probenfläche von mehreren mm^2 standen jedoch keine RuS_2 -Proben zur Verfügung. Größere Kristalle brächen beim Schnitt ($d = 0.4 \text{ mm}$) an Versetzungen.

III.1.1: Ellipsometrische Bestimmung des Absorptionskoeffizienten

Die elektrische Feldkomponente einer in x-Richtung fortschreitenden ebenen Lichtwelle kann dargestellt werden durch [51]:

$$E = E_0 \cdot \exp\left\{i\omega \left(t - \frac{nx}{c}\right)\right\} \quad (8)$$

(mit $\omega = 2\pi\nu$ = Frequenz der Lichtwelle, n = Brechungsindex des Fortpflanzungsmediums, c = Lichtgeschwindigkeit im Vakuum). Tritt Absorption ein, wird die Lichtwelle gedämpft, und n wird komplex:

$$n = n_r(1 + i\kappa)$$

mit n_r = Realteil des Brechungsindex und κ der Absorptionsindex [51].

Bei der Beschreibung einer Lichtwellenreflexion an absorbierenden Oberflächen durch die Fresnelschen Gleichungen [52] treten somit komplexe Werte auf für das Reflexionsverhältnis $E_{r,p} / E_{r,s}$ (Wellenvektoren für reflektiertes (r) Licht parallel (p) bzw. senkrecht (s) zur Einfallsebene), entsprechend einer Phasenverschiebung $0 < \Delta\psi < \pi$ zwischen $E_{r,p}$ und $E_{r,s}$. Fällt somit Licht, das schräg zur Einfallsebene linear polarisiert ist, auf ein absorbierendes Medium, erscheint der reflektierte Strahl elliptisch polarisiert [53]. Die auf dieser Erscheinung beruhende Meßmethode für α [49] heißt Ellipsometrie [53]:

$$\alpha = \frac{4\pi n_r \kappa}{\lambda} \quad (9).$$

Der Absorptionskoeffizient konnte für $\lambda = 633 \text{ nm}$ (He-Ne-Laser) ellipsometrisch zu $\alpha = 3.6 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$ bestimmt werden [54]. Zur Meßanordnung siehe Ref. [55]. Konstante Meßwerte wurden nach wiederholtem Benetzen der Kristalloberfläche mit KOH (ca. 10 N, 50°C) bei jeweils anschließendem Spülen mit dest. Wasser und Trocknen im N_2 -Strom erhalten.

Die relativ hohe Absorption ($\alpha > 3 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$), entsprechend einer mittleren Eindringtiefe der Photonen von $\alpha^{-1} < 330 \text{ Å}$, steht im Einklang mit dem Meßwert für natürlichen Pyrit ($\alpha(633 \text{ nm}) = 6 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$ [50]), der ellipsometrisch sowie zusätzlich durch direkte Messung der optischen Absorption erhalten wurde.

III.1.2: Reflexionsspektrum

Aus dem Verhältnis R der reflektierten zur einfallenden Lichtleistung läßt sich ebenfalls der Absorptionskoeffizient ermitteln. Da bei Intensitätsmessungen jedoch grundsätzlich keine Phaseninformationen erhalten werden, muß α über die Kramers-Kronig-Beziehungen [56] berechnet werden. Dies wiederum ist nur möglich, wenn R für alle Lichtwellenlängen bekannt ist, oder geeignete Extrapolationen für $\lambda \rightarrow 0$ bzw. $\lambda \rightarrow \infty$ werden notwendig. Diese Methode wurde z.B. für Halbleiterverbindungen der Summenformel MPS_3 (mit $M = \text{Mn, Fe, Co, Ni, Zn}$) angewandt [57].

Qualitativ kann jedoch das Reflexionsspektrum direkt zur Bestimmung der energetischen Lage von Elektronenübergängen verwendet werden. Hohe Reflexion entspricht dabei einem hohen Absorptionskoeffizienten des Halbleitermaterials [58]. Das Reflexionsspektrum von RuS_2 im Wellenlängenbereich von 400 ... 1500 nm ist in Abb. 7 wiedergegeben:

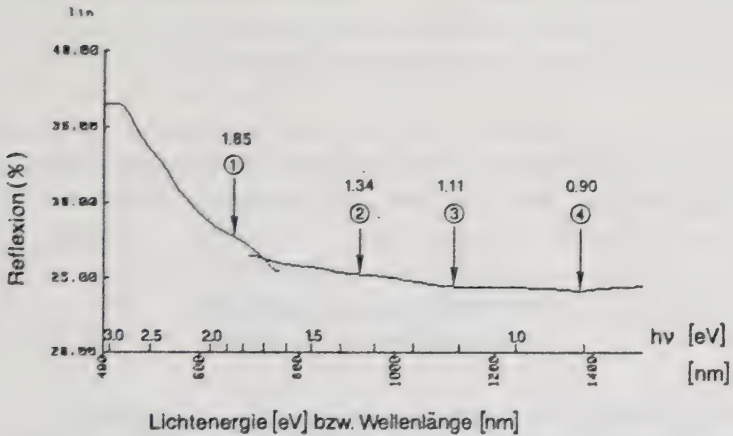


Abb. 7: Reflexionsspektrum an einkristallinem, aus Bi gezogenem, RuS_2 . Ausgeleuchtete Probenfläche: 0.04 mm^2 . Donorenkonzentration $N_D = 1.4 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (vgl. Kapazitätsmessung am selben Kristall, Abb. 28).

Für die Aufnahme des Spektrums danke ich der Fa. Carl Zeiss, Oberkochen.

Nach größeren Wellenlängen hin wird ein Absinken der Reflexion beobachtet. Neben der Abhängigkeit von speziellen Auswahlregeln ist die Wahrscheinlichkeit eines elektronischen Übergangs allgemein zur Zustandsdichte $N(h\nu)$ im Leitungsband - mit dem dem Grundzustand entsprechenden Impuls - proportional, wobei [59]:

$$N(h\nu) \sim (h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}}, \quad (10).$$

Der Absorptionskoeffizient muß somit nahe der Energielücke absinken.

Bei einer Photonenenergie von $h\nu = 1.85 \text{ eV}$ (Abb. 7) flacht die Reflexionskurve ab. Dieser Wert wird für RuS_2 -Pulver [60] und erstmals photoelektrochemisch untersuchte Einkristalle [20] als fundamentale Absorptionsschwelle angegeben. Mit Infrarotlicht von $\lambda > 700 \text{ nm}$ ($h\nu < 1.77 \text{ eV}$) konnte mit den im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Kristallen jedoch eindeutig eine O_2 -Entwicklung ausgelöst werden (vgl. Abschnitt V.4.1). Die Bandlücke der untersuchten Halbleiterproben ist somit bei niedrigeren Photonenenergien anzusetzen.

Bei $h\nu = 0.9 \text{ eV}$ steigt die Reflexion für zunehmendes λ wieder an (Abb. 7). Ein solches Verhalten ist typisch für Absorptionsprozesse im Elektronengas („free carrier absorption“) [61].

III.1.3: Photostromspektren

Ein „faradayscher“ Photostrom entsteht, wenn lichterzeugte Minoritätsladungsträger an die Halbleiter-Elektrolyt-Grenzfläche transferiert werden und dort eine chemische Reaktion auslösen [62].

Nach dem klassischen Modell von W. Gärtner [63] bestimmen drei verschiedene Vorgänge die Höhe des Photostroms I_{ph} einer in Sperrrichtung gepolten Schottky-Barriere:

- 1) wird das Elektron-Loch-Paar in der Raumladungszone (RLZ, Ausdehnung W) des Halbleiters angeregt, erfolgt Ladungstrennung im elektrischen Feld der RLZ;
- 2) gleichfalls tragen Minoritätsladungsträger zum Photostrom bei, die nahe der RLZ erzeugt werden (innerhalb ihrer „Diffusionslänge“ L);
- 3) die übrigen Minoritätsladungsträger gehen durch Rekombination verloren.

Aus dem Gärtner-Modell folgt für eine Eindringtiefe des Lichts $\alpha^{-1} \ll (W + L)$ eine Quantenausbeute $\Phi = 1$; das entsprechende Photostromspektrum erreicht Sättigung.

Jedoch wird für den Fall einer räumlich homogenen Absorption, d.h. $\alpha^{-1} \gg (W + L)$:

$$I_{ph} = \alpha \cdot (W + L) \cdot e_0 P / h\nu \quad (11)$$

mit der auf den Kristall einfallenden Lichtleistung P. Für $(P/h\nu) =$ konstant und $W =$ konstant folgt: $I_{ph} \sim \alpha$.

Die letzte Bedingung ($W =$ konstant) ist normalerweise wegen der Schottky-Relation [64] ($W^2 \sim U_s$, $U_s =$ Potentialabfall in der RLZ) bei gleichbleibender Elektrodenpolarisierung erfüllt. Wie in Kap. VII.3 gezeigt wird, hängt U_s für RuS_2 zwar von der Photostromdichte ab, doch ist der Einfluß im Potentialbereich der Photostromsättigung bei kleinen Stromdichten ($< 1 \text{ mA/cm}^2$) zu vernachlässigen.

Anstelle des Absorptionskoeffizienten α kann somit der Anstieg des Photostroms in der Nähe der fundamentalen Absorptionsschwelle zur Bestimmung der Art des optischen Übergangs herangezogen werden.

III.1.3.a: Aufnahme und Verarbeitung der Photostromspektren

Zur Aufnahme der Photostromspektren wurde die für photoelektrochemische Untersuchungen übliche Instrumentierung benutzt. Die Monochromatorsteuerung und Spektrenverarbeitung war i.a. rechnergesteuert (HP85). Die im einzelnen eingesetzten Geräte sind in Tab. 5 aufgeführt.

Tab. 5: Instrumentierung zur Aufnahme von Photostromspektren.

Die Reihenfolge der Nennung entspricht weitgehend der Anordnung im experimentellen Aufbau.

Geräte- bezeichnung	Modell	Hersteller	Bemerkungen
Lichtquelle	Xenon 450 W	Oriel	Spektrenaufnahme im UV/VIS-Bereich
	W-Halogen 250 W	Oriel	Spektrenaufnahme im VIS/IR-Bereich
Lichtchopper	9479	PAR	typische Meßfrequenz 32 Hz
Monochromator	7240	Oriel	keine autom. Spektrenverarbeitung UV/VIS- bzw. IR-Gitter
	GM 252	Kratos	angeflanschter 5-Phasen-Schritt- motor, UV/VIS- bzw. IR-Gitter
Kantenfilter		Oriel	zum Ausfiltern der Strahlung höherer Gitterordnungen
Photoelektro- chem. Zelle		HMI Berlin	vgl. Abb. 15
Lichtmeß- gerät	80 X OptoMeter	UTD	geeichter Si-Meßkopf (bis 1050 nm)
	RK 5100 RkP 545	Laser- precision	Bolometer
Potentiostat	173	PAR	Spektrenmessung bei fest einge- stelltem Potential („Initial“)
	POS 73	Bank	
Spannungs- generator	175	PAR	für Potentiostat PAR 173
Lock-in	124 A	PAR	
Voltmeter	7150	Solartron- Schlumberger	Registrierung d. Lock-in-Signals bei autom. Spektrenverarbeitung
XY-Schreiber	ZSK 2	Rohde & Schwarz	manuelle Spektrenauswertung bzw. Zyklovoltammetrie
Schrittmotor- steuerung	ST 7	HMI Berlin	
Tischrechner	HP 85	HP	eigene Programmentwicklung

Die Aufnahme und Verarbeitung der Photostromspektren erfolgte nach folgendem Schema:

1) Aufnahme des „Referenzspektrums“: hierzu wurde mit einem Lichtmeßgerät die Charakteristik des Strahlengangs aufgezeichnet. Bei Verwendung des UTD-Detektors wurde durch Division durch eine vom Si-Meßkopf-Hersteller angegebene Empfindlichkeitskurve das Spektrum zusätzlich normiert;

2) der Kristall wurde derart im Fokus positioniert, daß der Photostrom einen Höchstwert erreichte. Das Elektrodenpotential wurde so gewählt, daß die Photoströme kein Transientenverhalten mehr zeigten (Bereich der Photostromsättigung, keine Abhängigkeit der Signalintensität von der Chopperfrequenz). Der Phasenregler am Lock-in-Verstärker wurde auf - maximalem Photostrom entsprechenden - Wert eingestellt. Typische Wahl der Zeitkonstante bei Gasentwicklung: 1 sec.;

3) Aufnahme des Spektrums in Zeitintervallen von mindestens der dreifachen Zeitkonstanteneinstellung am Lock-in. Typische Wellenlängenintervalle: $\Delta\lambda = 10 \text{ nm}$;

4) „Normierung“ des gemessenen Spektrums durch Division durch das (zwischengespeicherte) Referenzspektrum (s.o.). Die Meßgröße wird zu: (Photostrom [A] / Lichtintensität [W]);

5) Berechnung der Quantenausbeute Φ durch Multiplikation der normierten Photostromwerte I_{ph} mit: $h\nu[\text{eV}] = 1239.9 / \lambda[\text{nm}]$ (vgl. Kap.III.3.1). Ist die untersuchte Kristalloberfläche kleiner als der ausgeleuchtete Lichtfleck, wird nur ein relativer Wert für Φ erhalten;

6) Umformen der Abszissenwerte von Wellenlängen- in Energiedarstellung; λ (in nm) wird dabei ersetzt durch $h\nu = 1239.9 / \lambda$ (Einheit: eV);

7) Ausdruck des Spektrums und ggf. Speicherung auf Band (Ordinate: Quantenausbeute Φ , Abszisse: Photonenenergie $h\nu$ [eV];

8) Bestimmung des spektralen Charakters des Übergangs (Ordinate: $h\nu \cdot \Phi^n$ bzw. Φ^n , Abszisse: $h\nu$, vgl. Kap. III.2).

III.1.3.b: Ergebnisse

Vier Photostromspektren von Tellur-gezüchteten RuS_2 -Kristallen sind in Abb. 8 zusammengestellt (zur elektrochemischen Vorbehandlung der Elektroden, vgl. Kap. V):

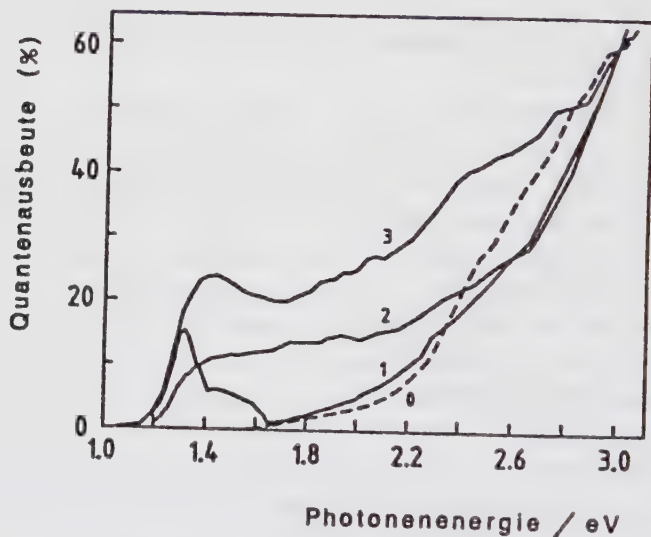


Abb. 8: Photostromspektren von ausgewählten RuS_2 -Einkristallen (aus Te gezogen). 1 $\text{N H}_2\text{SO}_4$; $U = +1.85 \text{ V/NHE}$. Die Quantenausbeute wurde für Elektrode 3 gemessen (vgl. Kap. III.3.1) und für die Proben 0 - 2 bei $h\nu = 3.0 \text{ eV}$ dem Wert der Elektrode 3 gleichgesetzt. Die Kristalle enthielten unterschiedliche Konzentrationen an Eisen (vgl. Kap. IV.2.1, quantitative Röntgenfluoreszenzanalyse).

Aus Abb. 8 geht folgendes hervor:

1) einige Kristalle zeigen eine ausgeprägte Empfindlichkeit für Infrarotlicht, an der Probe 3 ist die Quantenausbeute $\Phi > 20\%$ für $h\nu > 1.4 \text{ eV}$ ($\lambda < 885 \text{ nm}$);

2) der Spektrenverlauf unterscheidet sich für unterschiedliche Kristallproben.

In der beträchtlichen Streubreite der erzielten Quantenausbeuten spiegeln sich einige Probleme der Materialherstellung wider. Selbst aus identischer Zucht stammende Kristalle zeigen unterschiedliche Infrarot-Empfindlichkeit. Jedoch wird eine deutlich erkennbare Absorptionsschwelle bei ca. 1.2 eV Photonenenergie für mehr als die Hälfte aller aus Te gezogenen Kristalle gefunden. Diese Aussage basiert auf ca. 20 unabhängigen Syntheseversuchen mit über 100 untersuchten Kristallproben.

III.2: Ermittlung der Art des optischen Übergangs

Zur genauen Bestimmung der Größe der verbotenen Energielücke bedarf es der Kenntnis des Charakters der optischen Anregung [59].

Ein „direkter Übergang“ findet unter Erhaltung des Elektronenimpulses $\hbar k$ statt, seine Wahrscheinlichkeit ist proportional zur Zustandsdichte im Leitungsband des dem Grundzustand entsprechenden k -Wertes (vgl. Gleichung 10).

Damit wird für $h\nu > E_G$ [59]:

$$\alpha = A_1 \cdot (h\nu - E_G)^{1/2} \quad (12),$$

wobei die Konstante A_1 der jeweiligen Bandstruktur Rechnung trägt, also neben Naturkonstanten die effektiven Massen der Elektronen und positiven Löcher enthält. Die Auftragung von $\alpha^2 \leftrightarrow h\nu$ ergibt somit eine Gerade. Der Schnittpunkt mit der Abszisse liegt bei $h\nu = E_G$.

Manche Übergänge sind für $k = 0$ verboten, ihre Wahrscheinlichkeit steigt aber mit k^2 an. Bei „direkter verbotener Anregung“ gilt [59]:

$$\alpha = A_2 \cdot (h\nu)^{-1} \cdot (h\nu - E_G)^{3/2} \quad (13).$$

Die Energielücke ergibt sich aus der Auftragung $(\alpha \cdot h\nu)^{2/3} \leftrightarrow h\nu$.

„Indirekte Übergänge“ finden statt, wenn simultan zur Photonenabsorption ein Phonon eingefangen oder erzeugt wird [59]. Es gilt:

$$\alpha \sim (h\nu - E_G \pm h\nu_P)^2 \quad (14 \text{ a})$$

mit $h\nu_P$ = Phononenenergie („+“ für Phononenabsorption).

Im Diagramm $\alpha^{1/2} \leftrightarrow h\nu$ ergibt sich eine Gerade höherer mit einem geraden Ausläufer geringerer Steigung (entsprechend dem Phononenabsorptionsprozeß). Die temperaturabhängige Bandlücke liegt zwischen den beiden, durch Extrapolation erhaltenen Abszissenwerten.

Einfacher gestaltet sich die Auswertung bei stark dotierten (oder störstellenreichen) Halbleitern. Hier ist die Impulserhaltung nicht an Phononenunterstützung gebunden, und α ergibt sich zu [59]:

$$\alpha \sim (h\nu - E_G - \Delta)^2 \quad (14 \text{ b})$$

mit $\Delta \ll E_G$.

Der korrekte Wert für E_G resultiert nach Ref. [59] aus dem Diagramm $\alpha^{1/2} \leftrightarrow h\nu$. Einige Autoren [z.B. 46] ermitteln die exakten Größen indirekter Bandlücken aus der Auftragung $(\alpha \cdot h\nu)^{1/2} \leftrightarrow h\nu$, d.h. es gilt (mit der Geradensteigung m): $(\alpha \cdot h\nu)^{1/2} = m \cdot (h\nu - E_G)$.

Es läßt sich jedoch leicht zeigen, daß über beide Methoden praktisch identische Werte für E_G erhalten werden. Mit $x = (h\nu - E_G)$ folgt:

$$\alpha^{1/2} \cdot (E_G + x)^{1/2} = m \cdot x \quad \text{oder:} \quad \alpha^{1/2} = \frac{m}{E_G^{1/2}} \cdot \frac{x}{\left\{1 + \frac{x}{E_G}\right\}^{1/2}}$$

Für $x \ll E_G$ läßt sich die Wurzel entwickeln:

$$\alpha^{1/2} \approx \frac{m}{E_G^{1/2}} \cdot \frac{x}{1 + \frac{x}{2 E_G}} \approx \frac{m}{E_G^{1/2}} \cdot (h\nu - E_G).$$

Der durch Extrapolation für $\alpha \rightarrow 0$ erhaltene Wert E_G für die Bandlücke ist somit näherungsweise unabhängig von der gewählten Auftragungsart.

Auf die diskutierten möglichen Übergangsarten hin überprüft wurden zahlreiche Kristallproben, darunter p- und n-leitendes RuS_2 , aus Te oder Bi gezogen (Herstellung siehe Kap. II) sowie Kristalle, die unter Zusatz verschiedener Übergangsmetalle zum Lösungsmittel erhalten wurden (vgl. Kap. IV.2).

Einheitlich konnte ein geradliniger Verlauf von $\phi^{1/2}$ bei Auftragung gegen $h\nu$ bei Photonenenergien nahe der Absorptionsschwelle (dort: $\phi \sim \alpha$, Gleichung 11) erhalten werden. Die fundamentale Absorptionsschwelle an RuS_2 entspricht somit einem indirekten Übergang (Abb. 9):

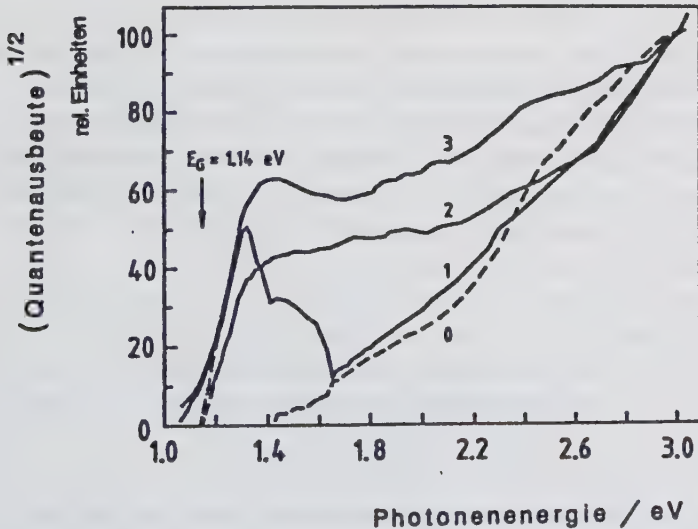


Abb. 9: Auftragung von $\phi^{1/2}$ gegen $h\nu$. Nahe der Absorptionsschwelle ergibt sich ein für indirekte elektronische Anregungen typischer [59] geradliniger Verlauf der Funktionswerte. Der Auftragung liegen die Ergebnisse von Abb. 8 zugrunde.

An einigen, für Infrarotlicht weniger empfindlichen Kristallen zeigt $\phi^{1/2}$ über große Spektralbereiche einen annähernd geradlinigen Verlauf, wobei der Schnittpunkt mit der Abszisse bei $h\nu = 1.4 - 1.5$ eV liegt (Kurve 0, teilweise Kurve 1). Ein solches Verhalten wäre für einen indirekten Übergang mit $E_G \approx 1.45$ eV zu erwarten.

Jedoch beträgt der Absorptionskoeffizient bei $\lambda = 633$ nm ($h\nu = 1.96$ eV): $\alpha = 3.6 \cdot 10^3$ cm⁻¹ (vgl. Kap. III.1.1) und somit die Eindringtiefe des Lichts $\alpha^{-1} = 278$ Å.

Mit einer typischen Donatorendichte von $N_D = 10^{18}$ cm⁻³ und einer Schottky-Barrierenhöhe von 0.5 V errechnet sich die Ausdehnung der Raumladungszone zu $W = 235$ Å [64], vgl. Abschnitt VI.3. Damit ist $\alpha^{-1} \gg W$ nicht mehr erfüllt, und der entsprechende Energiebereich in Abb. 9 kann nicht zur Ermittlung der Bandlücke herangezogen werden.

Die analoge Argumentation ergibt sich für Kurve 0 im Bereich $h\nu = 2.2 \dots 2.5$ eV. Eine von dort aus vorgenommene Extrapolation auf $\phi^{1/2} \rightarrow 0$ schneidet die Energieachse bei $h\nu = 1.85$ eV, in Übereinstimmung mit ersten photoelektrochemischen Untersuchungen an RuS₂ [20]. Da α für Halbleitermaterialien im sichtbaren Spektralbereich nach höheren Photonenenergien i.a. zunimmt (vgl. Gleichung 10), ist auch hier $\alpha > 3 \cdot 10^{+3}$ cm⁻¹ zu erwarten, und die auf $\alpha^{-1} \gg W$ beruhenden Näherungen sind nicht zulässig.

III.3: Bestimmung der Quantenausbeute

III.3.1: Absolute Werte

Die Quantenausbeute ϕ ist definiert als das Verhältnis der zum Photostrom beitragenden Ladungsträgerpaare (I_{ph} / e_0) zur Zahl der pro Zeiteinheit vom Halbleiter eingefangenen Photonen $N_{h\nu}$ [65]:

$$\phi = \frac{I_{ph}}{e_0} \cdot \frac{1}{N_{h\nu}} = \frac{I_{ph}}{e_0} \cdot \frac{h\nu}{P_v} = \frac{I_{ph}}{P_v} \cdot \frac{hc}{\lambda e_0} \quad (15)$$

mit P_v = einfallende monochromatische Lichtleistung.

Am einfachsten ergibt sich somit Φ aus den Meßgrößen (Einheiten in Klammern angegeben):

$$\Phi = \frac{I_{ph} [A]}{P_v [W]} \cdot \frac{1239.9 [nm/eV]}{\lambda [nm]} \quad (16)$$

$P_v = N_{h\nu} \cdot h\nu$ wurde im Experiment mit einer geeichten Si-Diode gemessen (vgl. Tab. 5, S. 30). Um Meßunsicherheiten aufgrund inhomogener Lichtverteilung weitgehend zu vermeiden, wurde mit einer vor dem Detektor angebrachten durchbohrten Metallblende der Lichtfleck abgetastet und die maximal erreichte Lichtleistung registriert. Die Blendenöffnung besaß eine genau bekannte Fläche ähnlich derjenigen der Kristallprobe (ca. 0.2 mm^2). Die Kristallfläche wurde mikroskopisch bestimmt.

Anschließend wurde die photoelektrochemische Meßzelle (Abb. 15) ebenfalls derart im Strahlengang positioniert, daß maximaler Photostrom erreicht wurde. Als Photostrom wurde dabei die mittlere Differenz zwischen dem potentiostatisch bei $+2.65 \text{ V/NHE}$ gemessenen Strom im Dunkeln und demjenigen unter Belichtung gewertet.

Die Berechnung von Φ erfolgte mittels Gleichung (16), Korrekturen für Reflexion an der RuS_2 -Oberfläche (24 - 36%, vgl. Abb. 7) oder der Glaszelle (4% für $n = 1.5$ [66]) wurden gleichwenig wie für eine Krümmung der Frontscheibe der Zelle durchgeführt.

Die höchsten monochromatischen Quantenausbeuten von $\Phi \approx 60\%$ wurden bei $\lambda = 410 \text{ nm}$ ($h\nu = 3.0 \text{ eV}$) erreicht. An Kristallen mit hoher IR-Empfindlichkeit konnte für $\lambda = 730 \text{ nm}$ ($h\nu = 1.70 \text{ eV}$) noch ein Mittelwert von $\Phi \approx 30\%$ erhalten werden. Dies entspricht weitgehend der Erwartung aufgrund des relativen Verlaufs des Photostromspektrums (Kurve 3 in Abb. 8, S. 32).

Trotz sorgfältiger Ausführung der beschriebenen Messung war die Reproduzierbarkeit der absoluten Meßwerte wenig zufriedenstellend ($\pm 70\%$). Es ist denkbar, daß Restinhomogenitäten der Photonendichteverteilung innerhalb der Ausdehnung der Blendenöffnung hierfür die Ursache darstellten.

Einheitlichere Meßwerte ($\pm 2\%$) wurden bei Verwendung eines Laserstrahls ($\lambda = 633 \text{ nm}$) als Lichtquelle erreicht. In diesem Fall wurde ein Lichtfleck von $25 \text{ }\mu\text{m}$ Durchmesser ausgeblendet und auf die (weitaus größere) Kristalloberfläche gerichtet. Der lokal angeregte Photostrom wurde für zwei Lichtintensitäten ($10 : 1$) direkt gemessen. Gleichfalls wurden mit der Si-Diode beide Strahlintensitäten bestimmt, um Sättigungseffekte bei evtl. zu hoher Leuchtdichte auszuschließen.

Die für Bi-gezogene RuS_2 -Kristalle unabhängig von der Lichtintensität gemessene Quantenausbeute bei $\lambda = 633 \text{ nm}$ betrug $\Phi = 12 - 15\%$. Dieser Wert ist auf Reflexion an Kristall- und Glasoberfläche korrigiert, was leicht möglich ist, da die reflektierten Laserintensitäten in verdunkelten Räumen bequem meßbar sind.

III.3.2: Abhängigkeit der Quantenausbeute von der Lichtintensität

Zum Verständnis von Rekombinationsmechanismen ist es wichtig, die Abhängigkeit der Quantenausbeute Φ von der Lichtintensität zu kennen.

Die monochromatische Messung (Abb. 10) erfolgte im Bereich potentialunabhängiger Photoströme (Photostromsättigung) unter Verwendung geeichter Graufilter (Schott). Die angegebenen Donatorendichten wurden durch Kapazitätsmessungen der belichteten Elektroden (vgl. Kap. VI.3 und VII.3) erhalten:

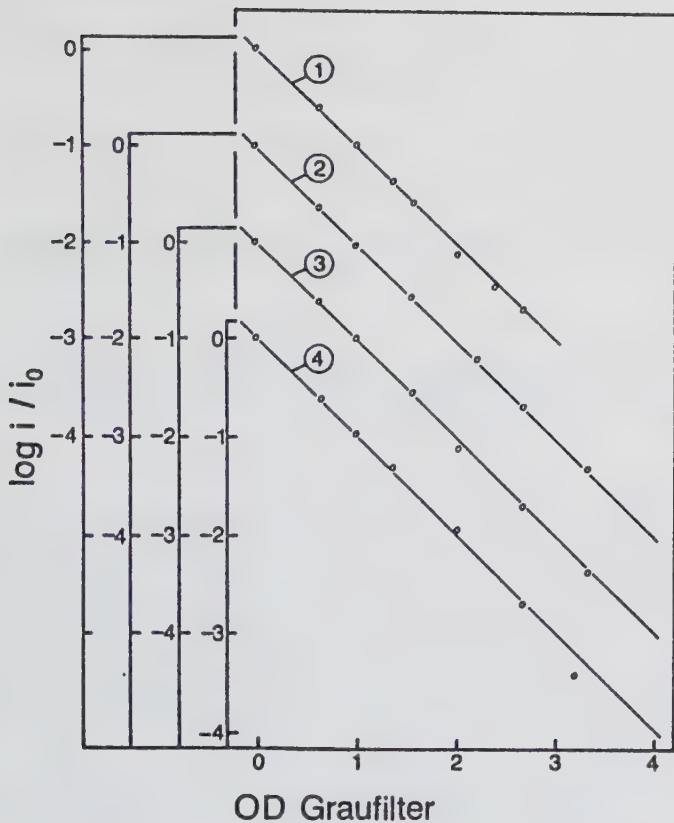


Abb. 10: Abhängigkeit des Photostroms I_{ph} von der Lichtintensität an RuS_2 -Kristallen verschiedener Dotierung. Messung in $1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$, 2.45 V/NHE , $\lambda = 514 \text{ nm}$.

Dichte der Graufilter $\{\text{OD} = \log(\text{einfallende} / \text{durchgelassene Lichtintensität})\}$; Ordinate: $\log\{I_{ph} / I_{ph}(\text{OD}=0)\}$.

Kristall (3) aus Te gezogen, (1), (2), (4) aus Bi;

(1): $N_D = 1.5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, (3): $N_D = 8 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$

(2): $N_D = 4.8 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, (4): $N_D = 9 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

Die Ordinatenwerte der Messungen an den verschiedenen Kristallen sind zur besseren Unterscheidbarkeit um jeweils eine Einheit versetzt aufgetragen.

Die eingezeichneten Geraden entsprechen einer linearen Abhängigkeit des Photostroms von der eingestrahnten Photonendichte. Unbeeinflusst von der Donatorendichte (und damit verschiedener Ausdehnung W der Raumladungszone RLZ) ergibt sich eine von der Lichtintensität unabhängige Quantenausbeute Φ . Die absoluten Werte von Φ unterliegen mit $\Phi \approx 8\%$ bzw. $\Phi \approx 21 - 25\%$ (Kristalle 2 - 4) gewissen Schwankungen.

Aus dem Vergleich der Eindringtiefe des Lichts $\alpha^{-1} < 280 \text{ \AA}$ (vgl. Kap. III.1.1) mit W der jeweiligen Kristalle folgt, daß anhand des Gärtner-Modells zumindest für die Kristalle 2 - 4 ($W > 1100 \text{ \AA}$, vgl. Gl. 20 b, S. 90) die geringe absolute Quantenausbeute nicht zu verstehen ist. Effektive Rekombination muß somit entweder an der Grenzfläche zum Elektrolyten oder in der RLZ stattfinden.

Solche Rekombinationserscheinungen werden z.B. von Wilson (Oberflächenrekombination [65]), bzw. Reichman [67] sowie Albery und Bartlett [68] (Rekombination in der RLZ) analytisch behandelt. Einheitlich wird ein Hall-Shockley-Read-Mechanismus [69,70] des Dissipationsprozesses angenommen, also ein Einfangen von Ladungsträgern in Kristalldefekten. Die Rekombinationsrate enthält somit die Konzentrationen an Elektronen bzw. Löchern, die Quantenausbeute sollte also von der Lage des Fermi-Niveaus abhängen. Weder durch Potentialveränderungen (im Bereich der Photostromsättigung), noch durch Übergang von n - zu p -leitenden Proben scheint die Rekombinationsrate in Bi-gezüchteten Kristallen beeinflussbar.

Abweichungen von der thermischen Gleichgewichtseinstellung im Festkörper, wie von Reiss [71] diskutiert, sollten angesichts der Unabhängigkeit der Quantenausbeute von der Lichtintensität (Abb. 10) gleichfalls keine entscheidende Rolle spielen.

Eine Erklärung für die Rekombinationsverluste von ca. 70% (für $\lambda = 514 \text{ nm}$) könnten neueste Tieftemperaturfluoreszenzmessungen an Bi-gezüchteten RuS_2 -Einkristallen darstellen [72]: bei $T = 12 \text{ K}$ werden zwei intensive schmale Fluoreszenzbanden bei 1.34 eV bzw. 1.29 eV (Intensitätsverhältnis 2:1) beobachtet. Die Signale verschwinden mit steigender Temperatur (bei 33 K ca. $1/6$ der ursprünglichen Intensität), ein Hinweis auf das Vorliegen von Exzitonenbanden [72].

Nach diesen Messungen ist RuS_2 bei tiefen Temperaturen eine Bandlücke von $E_g = 1.36 \text{ eV}$ zuzuordnen. Für vergleichbare Halbleiter kann von einem um ca. 0.06 eV geringeren Wert bei $T = 300 \text{ K}$ ausgegangen werden [73], in Einklang mit photoelektrochemischen Bestimmungen (vgl. Kap. III.1.3 bzw. IV.2).

Die Beobachtung von Exzitonenbanden könnte als Zeichen gewertet werden auf eine nur geringe Zahl von Störstellen in der Energielücke, da ein schneller indirekter Zerfall der Exzitonen durch Einfangen eines Minoritätsladungsträgers offenbar nicht eintritt.

IV: DISKUSSION MÖGLICHER URSACHEN DER INFRAROTVERSCHIEBUNG

IV.1: Kristallgitter und Stöchiometrie

Die röntgenographische Bestimmung der Kristallstruktur [74] stand in perfekter Übereinstimmung mit der parallel durchgeführten Untersuchung einer RuS_2 -Probe, die im Rahmen der in Ref. [20] beschriebenen Arbeit synthetisiert wurde sowie mit aus der Literatur bekannten Daten [22]. Damit scheidet das Vorliegen einer andersartigen Kristallstruktur als Erklärung für die kleinere Bandlücke aus (E_g von Ref. [20]: 1.85 eV). Z.B. kristallisiert FeS_2 nicht nur in der Pyrit-Struktur (wie RuS_2), sondern auch in der „Markasit“-Modifikation [75]. Markasit weist gegenüber Pyrit unterschiedliche elektronische Eigenschaften auf [76], es wäre somit eine veränderte Bandlücke zu erwarten.

Die Röntgenfluoreszenzanalyse zeigt neben Ruthen und Schwefel noch Spuren von Te, das in Form kleiner Ru-haltiger Inseln (vermutlich RuTe_2) auf den RuS_2 -Kristallflächen verteilt ist (vgl. Abb.3 b, S.10). Für RuTe_2 -Einkristalle konnten jedoch nur sehr geringe Photoeffekte (einige $\mu\text{A}/\text{cm}^2$) bei kathodischer Polarisierung erhalten werden. Bei positiven Elektrodenpotentialen tritt starke Korrosion des Materials ein (keine Photoeffekte, vgl. Kap. VIII), so daß ein Vorliegen von RuTe_2 gleichfalls nicht die beobachteten spektralen Abweichungen erklärt.

Zur Überprüfung der Rolle möglicher Abweichungen von der RuS_2 -Stöchiometrie wurden einige Kristalle mit bekannten Photostromspektren in evakuierten Quarzampullen für 24 Std. getempert. Es wurden hierfür bevorzugt Proben ausgewählt, die aufgrund der UI-Charakteristik eine deutliche Eigenleitung aufwiesen (kathodische und anodische Photoströme, abhängig von der Polarisierung). An solchen Kristallen sollte eine eventuelle Änderung der elektronischen Eigenschaften besonders klar hervortreten.

Je ein Gefäß mit Schwefelzusatz ($> 100 \text{ mg}$ bei ca. 10 mg RuS_2 , Ampullenvolumen ca. 5 cm^3) wurde derart in einem Ofen mit inhomogenem Temperaturprofil positioniert, daß sich das kältere Ampullenende bei ca. 450°C (Schwefel-Dampfdruck $\approx 1 \text{ atm}$ [77]), das heißere mit den Kristallen bei 900°C bzw. 1000°C befand. Das Experiment wurde ohne Schwefelzusatz wiederholt.

Der Gleichgewichtsdampfdruck von S_2 über RuS_2 bei 900°C beträgt $p = 0.03 \text{ Torr}$, bei $T = 1000^\circ\text{C}$: $p = 0.3 \text{ Torr}$ [24]. Wird kein Schwefel beim Temperversuch zugesetzt, wird sich das Gleichgewicht mit der Gasphase durch teilweise Zersetzung von RuS_2 einstellen. Soll im Experiment ohne Schwefel-Zusatz für das Ampullenvolumen V ein S_2 -Dampfdruck von $p = 0.3 \text{ Torr}$ erreicht werden, gilt für die Molzahl n des vom Kristall abgegebenen S_2 -Dampfes nach der „allgemeinen Zustandsgleichung für ideale Gase“ [78]:

$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{0.3 \text{ Torr} \cdot (1 \text{ atm}/760 \text{ Torr}) \cdot 5 \text{ cm}^3}{82.06 \text{ cm}^3 \cdot \text{atm} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 1273 \text{ K}} = 1.9 \cdot 10^{-8} \text{ mol S}_2$$

Dieser Wert entspricht der Zersetzung (zu RuS) von ca. einem Promill des eingesetzten RuS_2 ($6.3 \mu\text{g}$). Interessanterweise wurde kein Anzeichen für eine Veränderung der spektralen oder photoelektrochemischen Eigenschaften der getemperten Kristalle gefunden (die Dotierung von RuS_2 mit der entsprechenden Menge As führte zur Entstehung von $p\text{-RuS}_2$, vgl. Kap. II.2.4). Die Resultate wären jedoch dann nicht als signifikant zu bezeichnen, wenn sich eine kristalline Phase mit Schwefel-Unterschub schon bei deutlich geringeren S_2 -Dampfdrücken im Gleichgewicht mit der Gasphase befände.

Im Fall der Wärmebehandlung mit Schwefel-Zusatz (Partialdruck von Schwefel $\gg$ Gleichgewichtsdampfdruck der Zersetzungsreaktion von RuS_2) wurde gleichfalls keine Veränderung der spektralen Empfindlichkeit oder der Strom-Spannungs-Kurve beobachtet. Die Möglichkeit, daß die Diffusionsrate von Schwefel im Kristallgitter nicht ausreichte zur Gleichgewichtseinstellung, wurde nicht weiter überprüft. Jedoch sei betont, daß auch eine Variation des Schwefelgehalts über der Wismut-Schmelze während des Zuchtvorganges keinen signifikanten Einfluß auf die Infrarot-Empfindlichkeit zeigte (größere Streubreite innerhalb der Kristalle aus identischer Zucht (vgl. Abb. 14 a, S. 52), jedoch einheitliches $E_g \approx 1.3 \text{ eV}$).

Weiterhin zeigte ein direkter Vergleich der (Ru:S)-Zählraten in SEMQ-Messungen (vgl. Kap. IV.2.1), daß der Schwefelgehalt einiger Kristalle geringfügig höher lag als eine von H.Ezzaouia [29,20] synthetisierte Probe als Referenz. Da für Schwefelüberschuß (entsprechend Ru-Leerstellen) jedoch p-Leitung zu erwarten ist, was i.a. nicht beobachtet wurde, dürften Stöchiometrieabweichungen nicht als Ursache der unterschiedlichen Photostromspektren anzusehen sein.

IV.2: Austausch von Ruthen durch andere Übergangsmetallatome

IV.2.1: Zur möglichen Bedeutung von Eisen im Kristallgitter von RuS_2

Eine weitere Möglichkeit zur Erklärung der beobachteten erhöhten IR-Sensitivität sei im folgenden diskutiert: bei der Röntgenfluoreszenzanalyse der im untersuchten RuS_2 enthaltenen Elemente war ein geringer Anteil des zu Ruthen homologen Eisens nachgewiesen worden (ca. 1% [79], vgl. Abb. 3 a, S. 10). Dies kann auf die mit nur 99% angegebene Reinheit des Ausgangsmaterials Ru bei der Kristallsynthese zurückgeführt werden. Wie z.B. im FePS_3 , in dem Valenz- und Leitungsband auf $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ -Gruppen zurückgehen und die Fe^{2+} -Ionen lokalisierte Energieniveaus in der Bandlücke der Verbindung darstellen [57], so könnte auch in RuS_2 eine Absorption bei geringeren Photonenenergien durch die Gegenwart von Eisen im Kristallgitter verursacht werden.

Für die Konstruktion eines hypothetischen Energieschemas für „ $\text{Ru}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}_2$ “ wurden folgende Annahmen gemacht:

- 1) die Energielücke von RuS_2 betrage $E_g = 1.85 \text{ eV}$ [20]; diejenige von FeS_2 : 0.9 eV [80,81];
- 2) das Kristallgitter von RuS_2 sei durch Ru^{2+} - sowie durch S_2^{2-} - Gruppen aufgebaut und damit wie seine elektronische Struktur direkt vergleichbar mit FeS_2 (Pyrit);
- 3) die im RuS_2 enthaltenen Fe^{2+} -Ionen besetzen Gitterplätze des Ruthens (oktaedrische Koordinierung durch S_2^{2-} -Gruppen);
- 4) die relativen (zweiten) Ionisierungsenergien der Übergangsmetallatome [41] sind bestimmend für die jeweiligen Lagen der Energieniveaus im Kristallgitter von RuS_2 ;
- 5) die energetischen Aufspaltungen durch Ligandeneinflüsse entsprechen denen im jeweiligen Grundgitter RuS_2 bzw. FeS_2 (vernachlässigbare Wechselwirkung der verschiedenen Übergangsmetalle untereinander).

Das resultierende Energiebandschema ist zusammen mit den zu erwartenden optischen Übergängen in Abb. 11 dargestellt.

Bei bloßem Ersetzen von Ru^{2+} durch Fe^{2+} im Kristallgitter ist wegen der gleichen Valenzelektronenanzahl der Kationen zunächst keine veränderte Dotierungsdichte der $\text{Ru}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}_2$ -Kristalle gegenüber RuS_2 zu erwarten. Bei Synthese aus perfekt intrinsischen Grundmaterialien wäre die Valenzbandkante der neuen Mischphase auf Ru-Zustände zurückzuführen (Abb. 11). Mit $\text{Ru}:\text{Fe} \approx 99:1$ wäre das Valenzband gegenüber RuS_2 praktisch ungestört und gute Transporteigenschaften für photoerzeugte Löcher (notwendig für hohe Quantenausbeuten) sowie eine für Ru-Verbindungen typische katalytische Aktivität sind zu erwarten. Jedoch ergäben sich nach Abb. 11 b optische Übergänge zwischen $\text{Ru}(t_{2g})$ - und $\text{Fe}(e_g)$ -Niveaus (es sei die Nomenklatur für mononukleare Komplexe gewählt) bei Photonenenergien $h\nu \geq 0.79 \text{ eV}$ ($\lambda \leq 1570 \text{ nm}$). Eine derartige Absorptionsschwelle wurde an keinem der untersuchten Kristalle (auch nicht an p-leitenden Proben) beobachtet.

Weiterhin sollten n-leitende Kristallproben nach Abb. 11 a ein Fermi-Niveau nahe des a priori unbesetzten $\text{Fe}(e_g)$ -Bandes aufweisen. Die Folge wäre ein Photostromeinsatz bei deutlich negativeren Potentialwerten (gegenüber von RuS_2 mit „ $E_G = 1.85 \text{ eV}$ “). Dies wurde nicht beobachtet (vgl. folgende Kapitel).

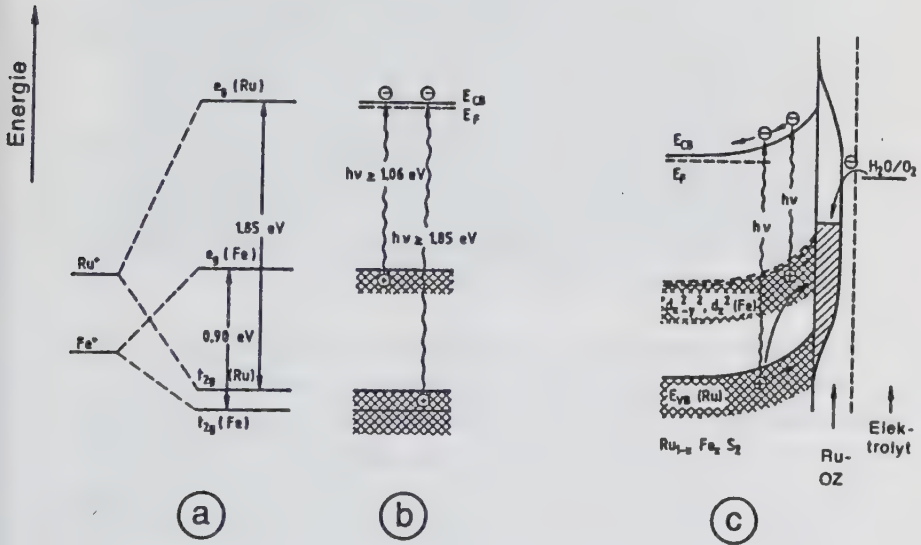


Abb. 11: Energiebandschema für eisenhaltiges RuS_2 ; a) konstruiert aus den jeweiligen zweiten Ionisierungsenergien von Ru bzw. Fe, sowie den Bandlücken von RuS_2 (angenommener Wert: 1.85 eV [20]) und FeS_2 ($E_G = 0.9 \text{ eV}$ [80,81]); b) zu erwartende optische Übergänge für n-leitende Kristallproben; c) Ladungstransferreaktionen an der Grenzfläche (vgl. Text).

Die Anregung von $\text{Fe}(e_g)$ -Zuständen ins Leitungsband des RuS_2 sollte dagegen für $h\nu \geq 1.06 \text{ eV}$ stattfinden, in guter Übereinstimmung mit der gemessenen Bandlücke von $E_G = 1.14 \text{ eV}$ (vgl. Abb. 9). Die Modellvorstellung, wonach die Infrarotempfindlichkeit auf Eisenzustände im RuS_2 -Kristallgitter zurückzuführen ist, erscheint somit zunächst als vernünftige Arbeitshypothese.

Dabei ist die Analogie zu Beobachtungen von Goodenough et al. [82] offensichtlich, wonach verschiedene Übergangsmetallionen im Kristallgitter von TiO_2 neue Energieniveaus darstellen und sich bei ausreichender Konzentration zu Bändern verbreitern. Magnetische Untersuchungen an polykristallinem $\text{Co}_x\text{Ru}_{1-x}\text{S}_2$ und $\text{Rh}_x\text{Ru}_{1-x}\text{S}_2$ ($0 \leq x \leq 0.5$) [83] bestätigen die Annahme delokalisierte $\text{Co}(3d)$ - bzw. $\text{Rh}(4d)$ -Zustände in RuS_2 . In Anlehnung an Goodenough [84,85] wurden diese der Ausbildung von einem $\sigma^*(e_g)$ -Bandes durch Co bzw. Rh zugeordnet.

Die zum „ungestörten RuS_2 “ vergleichbaren katalytischen Eigenschaften für O_2 -Entwicklung (vgl. folgende Kapitel) legen nahe, daß Löcher an der Grenzfläche über Ru-Zustände abreagieren (energetische Position oberhalb des $\text{Fe}(e_g)$ -Bandes). Solche „Oberflächenzustände“ sind in Abb. 11 c schematisch eingezeichnet („OZ“).

Allgemein werden durch die Einführung von Störstellenbändern in oxidische Halbleitermaterialien jedoch nur geringe Quantenausbeuten erreicht, was auf mangelhafte Beweglichkeit der Minoritätsladungsträger zurückzuführen ist (Bildung von Polaronen [13]). Es ist daher besonders aufschlußreich, genaue Konzentration und räumliche Verteilung von Fe in RuS_2 zu bestimmen. Diese Möglichkeit ist durch Kopplung von Rasterelektronenmikroskopie mit Röntgenfluoreszenzanalyse gegeben (SEMQ, „Scanning Electron Microprobe Quantometer“).

Statt Sekundärelektronen wird hierbei Röntgenstrahlung einstellbarer Wellenlänge detektiert; die räumliche Auflösung wird durch Synchronisation des anregenden Elektronenstrahls mit der Zählrate an Röntgenquanten erreicht. Die Verteilung von Fe in einem Kristall hoher Quantenausbeute im IR-Gebiet (Spektrum Nr. 3 in Abb. 8) ist in Abb. 12 wiedergegeben.

Das Vorliegen einer simplen Verunreinigung auf der Oberfläche (z.B. bedingt durch die Probenmontierung) wurde anhand der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahme des untersuchten Kristallbereichs ausgeschlossen.

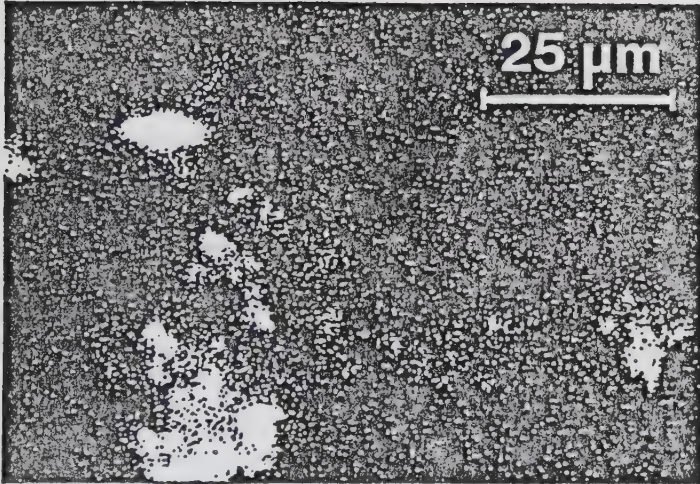


Abb. 12: SEMQ-Aufnahme (Bausch & Lomb) der Verteilung von Eisen (helle Zonen) im Kristallgitter von eisenhaltigem RuS_2 . Lokale Fe-Konzentrationen reichen von $< 1\%$ bis zu 40% , entsprechend dem Wert von reinem FeS_2 .

Für die Durchführung der Messung danke ich Frau Siegmann, Freie Universität Berlin.

Es werden lokale Eisen-Konzentrationen beobachtet, wie sie für reinen Pyrit (FeS_2) zu erwarten wären. Die exakte Stöchiometrie war, bedingt durch die unebene Kristalloberfläche (vgl. Abb. 21 b) nicht zu bestimmen. Die vor dem Experiment durch die Grenzfläche geflossene Ladung betrug $\approx 1000 \text{ C/cm}^2$, hiervon entsprach der überwiegende Teil einer O_2 -Entwicklung (vgl. Kap. V.4). Wegen der Instabilität von FeS_2 gegen anodische Wasserzersetzung [80], ist eine Bedeckung eisenreicher Gebiete durch RuS_2 wahrscheinlich (Schutzschicht gegen Korrosion), jedoch ist auch eine kinetische Stabilisierung von FeS_2 durch benachbarte RuS_2 -Flächen, an denen wegen geringerer Überspannung die Sauerstoffentwicklung vorwiegend stattfinden würde, nicht auszuschließen. Auf jeden Fall entspricht die Tiefe der eisenhaltigen Kristallbereiche mindestens etwa der Eindringtiefe des anregenden Elektronenstrahls (bis $5 \mu\text{m}$ [86]).

Im Rahmen des diskutierten Energiebandschemas sollte die stark inhomogene Fe-Verteilung auch eine unterschiedlich starke Absorption niederenergetischer Photonen sowie lokal unterschiedliche Transporteigenschaften von Löchern im $\text{Fe}(\sigma^*e_g)$ -Band bedeuten. Folglich ist ebenfalls eine inhomogene Verteilung der Quantenausbeute zu erwarten.

Im Experiment wurde ein Laser-Strahl auf die Kristallprobe fokussiert und die lokale Intensität des erzielten Photostroms schrittweise aufgezeichnet („Scanning-Laser-Technik“). Die angewandte Methode ist zwischenzeitlich als „photoelektrochemische Bilderzeugung“ bekannt [87] (Abb. 13):

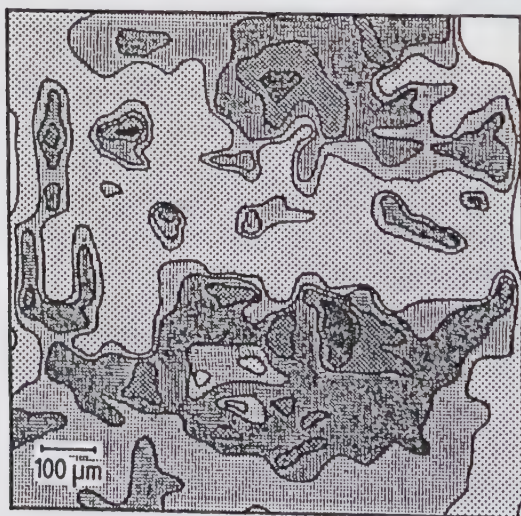


Abb. 13: Intensitätsverteilung des lokal angeregten Photostroms an eisenhaltigem RuS_2 (Scanning-Laser-Spot-Experiment). Photoelektrochemische Zelle wurde unter fokussiertem Laserstrahl (ca. $20\ \mu\text{m}$ Durchmesser, $\lambda = 633\ \text{nm}$) mit XYZ-Tisch hindurchbewegt. Unterschiedliche Grauwerte entsprechen Photoströmen der relativen Intensitäten <1 , <5 , <10 , <20 , >20 (schwarz). Lock-in-Messung (32 Hz Chopperfrequenz), $1\ \text{N H}_2\text{SO}_4$, $1\ \text{V/NHE}$.

Wie in Abb. 12 für die Fe-Verteilung in RuS_2 , so zeigt auch der gemessene Photostrom stark inhomogene Intensitätswerte. Es wurde versucht, eine Korrelation zu finden zwischen lokaler Fe-Konzentration und Größe des Photostroms (die räumliche Auflösung der Laser-Spot Technik ist hierfür ausreichend). Ein solcher Zusammenhang war nicht nachweisbar. Dies wird teilweise auf die unterschiedlichen Eindringtiefen des Laserlichts ($\alpha^{-1} < 330 \text{ \AA}$ für RuS_2 , vgl. Kap. III.1.1), sowie des anregenden Elektronenstrahls in der SEMQ-Messung (Energie: 20 keV, Eindringtiefe bis zu $5 \text{ \mu m}$ [86]) zurückzuführen sein. Auch ist die zur Anregung des Photostroms verwendete Wellenlänge ($\lambda = 633 \text{ nm}$, $h\nu = 1.96 \text{ eV}$) nicht ideal, da sie noch höherer Energie entspricht als der zuvor für RuS_2 bestimmte Wert der Bandlücke ($E_G = 1.85 \text{ eV}$ [20]). Jedoch durfte die für $\lambda = 633 \text{ nm}$ gemessene höhere Quantenausbeute an den eisenhaltigen Kristallen als Indiz gewertet werden für einen effektiveren Absorptionsmechanismus (vgl. Diskussion des Gärtner-Modells, Kap. VI.2).

Die Beobachtung hoher Photoströme in Abb. 13 in Kristallbereichen geringen Fe-Gehaltes nähren jedoch Zweifel an der Anwendbarkeit des in Abb. 11 vorgeschlagenen Bändermodells. Weiterhin muß die Frage nach dem Transportmechanismus von Löchern im $\sigma^*(e_g)$ -Band der Fe-Zustände zur Grenzfläche offenbleiben, v.a. in Fe-ärmeren Kristallbereichen. Die mittlere Konzentration an Fe von $\approx 1\%$ der Übergangsmetallatome entspricht einem mittleren Fe-Fe-Abstand von $\{1\% \cdot N_L \cdot \rho(\text{RuS}_2)/M\}^{-1/3} \approx 16 \text{ \AA}$, mit $N_L = \text{Avogadrokonstante}$, $\rho(\text{RuS}_2) = 6.22 \text{ g/cm}^3$ (36), $M = \text{Molmasse von RuS}_2$. Über solche Distanzen ($16 \text{ \AA}$) dürfte Ladungsträgertransport z.B. über einen „Hopping-Mechanismus“ [88] wenig effektiv sein und kaum zu Quantenausbeuten über 20% führen.

In Fe-reichen Bereichen wiederum muß für die beobachtete n-Leitung der Kristalle das Material hoch kompensiert sein, zumal Fe^{2+} unbesetzten $\sigma^*(e_g)$ -Zuständen entspricht und die Bandlücke bei 0.79 eV bzw. 1.85 eV zu erwarten wäre (s.o.). Auswertungen der Ru:Fe:S - Stöchiometrie durch SEMQ (mit von Ezzaouia [20,29] synthetisiertem Kristall als RuS_2 -Referenz) entsprachen für $x = 0.017$ vollauf der formalen

Gleichung $\text{Ru}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}_2$, jedoch resultierten für drei weitere Proben Abweichungen von bis zu 2% Schwefelüberschuß. Auch hier erlauben die beobachteten Meßwertunterschiede keine eindeutige Korrelation mit eventuellen Kompensationseffekten.

Eine genauere Auswertung von potential- und wellenlängenabhängigen Phänomenen scheinen wiederum die Hypothese unabhängiger, von Eisen- bzw. Rutheniumzuständen abgeleiteten Energiebändern (vgl. Abb. 11) zu untermauern: Z.B. zeigt Spektrum 2 in Abb. 8 (S.32) im Infrarotbereich ein auffälliges Intensitätsmaximum bei $h\nu \approx 1.3 \text{ eV}$. Für $h\nu \approx 1.7 \text{ eV}$ ($\lambda \approx 730 \text{ nm}$) tritt ein Zwischenminimum auf, während zu höheren Photonenenergien die Quantenausbeute wieder deutlich ansteigt.

Eine weitere Besonderheit des Spektrums liegt in seiner Potentialabhängigkeit. Für Elektrodenpotentiale $< 1 \text{ V/NHE}$ werden wellenlängenabhängig kathodische ($h\nu < 1.3 \text{ eV}$) bzw. anodische Photoeffekte beobachtet (Phasenverschiebung am Lock-in um 180°). Diese Erscheinung trat stets an Kristallen mit ausgeprägtem Zwischenminimum im Photostromspektrum auf, an anderen Proben (z.B. Nr. 3 in Abb. 8) hingegen nicht. Der Verlauf der Photostromabsolutwerte (Phaseneinstellung am Lock-in-Verstärker jeweils auf maximalem Signal) blieb von Potentialveränderungen im Rahmen der Meßgenauigkeit unbeeinflusst. Im Falle des Auftretens sowohl von kathodischen als auch anodischen Photoeffekten scheint das Potential der Photostromumkehrung mit dem Redoxpotential in Lösung korreliert. Derartige Erscheinungen wurden von Jaegermann [89] an denselben Kristallen durch Laser-Pulsmessungen eingehend untersucht. Hier zeigte sich z.B. bei mittleren Potentialen ($U \approx E_{\text{red}}$) eine Überlagerung anodischer Transienten kürzerer Zeitkonstante mit kathodischen Photoströmen langsameren Abklingverhaltens. Dies sowie die Untersuchung der Wellenlängenabhängigkeit der Transienten scheinen die Annahme eines Verunreinigungsbandes in RuS_2 zu bestätigen (zeitlich aufgelöste Prozesse von Ladungstrennung im Festkörper und -Transfer an der Grenzfläche). In Ref. [89] wurde jedoch z.B. die Annahme eines simplen Photoleitungsmechanismus (ohne Fe-Zwischenband) nicht explizit ausgeschlossen, wonach die Ladungstrennung in Oberflächennähe durch die anodische Bandverbiegung bestimmt ist, im Falle höherer Eindringtiefe der Photonen jedoch v.a. durch die extern aufgeprägte Spannung (Photoleitung über Störstellen). Vergleichbare potentialabhängige Photostromspektren wurden z.B. an CuInS_2 [55] beobachtet.

Zusammenfassend muß festgestellt werden, daß das Modell eines durch Eisenzustände verursachten Zwischenbandes in RuS_2 einer zu 1.85 eV angenommenen Bandlücke zwar eine Absorptionsschwelle im Infrarotbereich auch quantitativ gut beschreibt, jedoch mehrere Probleme wie z.B. das Verständnis des Minoritätsladungsträgertransportes oder die nicht gelungene Korrelation zwischen Fe-Konzentration und meßbarer Photostromdichte verbleiben.

Das letztgenannte Experiment (Scanning Laser, Abb. 13) könnte auch im Sinne der Diskussion von Kap. V.3. verstanden werden als Abbild von Teilen der Elektrodenoberfläche mit hoher Störstellenkonzentration (geringe Photoströme) und solchen guter Barrierenqualität [90]. Das gewählte Elektrodenpotential von 1 V/NHE, bei dem nach Gleichung (18) (S. 79) eine positive Umwandlung von Solarenergie stattfindet, ist auch in Zonen höherer Quantenausbeute nicht ausreichend für eine Photostromsättigung.

IV.2.2: Versuch der Synthese von Mischphasen aus RuS_2

mit anderen Übergangsmetallsulfiden

Zur Konstruktion des Energiebandschemas von Abb. 11 a wurde von zwei fundamentalen Annahmen ausgegangen: a) die jeweils zweiten Ionisierungsenergien der Übergangsmetallatome (ÜM) und b) die Bandlücken der reinen Sulfide bestimmen die relativen Energielagen in der neu entstehenden Mischphase $\text{Ru}_{1-x}\text{ÜM}_x\text{S}_2$. Entsprechend sollte bei Synthese von RuS_2 in Gegenwart von verschiedenen ÜM wie z.B. Mn, Re, Os, Rh, Ir oder Zn die für RuS_2 anzunehmende Energielücke von $E_g = 1.85$ eV unterschiedlich stark verändert werden. Insbesondere sind deutliche Abweichungen von $E_g \approx 1.2$ eV zu erwarten, sofern die Gegenwart von Fe im Kristallgitter ausgeschlossen ist.

Unter Zugabe der genannten Elemente (als sulfidisches Pulver in Mengen um 10% bezogen auf RuS_2) wurden Syntheseveruche von $\text{Ru}_{1-x}\text{ÜM}_x\text{S}_2$ unternommen.

Teilweise entstanden zwei deutlich unterscheidbare Phasen (kubisch, RuS_2 , bzw. nadelförmig, IrS_x , Nachweis durch Röntgenfluoreszenz). Im Falle von Rh- und Ir-Dotierung zeigten die Kristalle keine Photoeffekte (reine metallische Leitfähigkeit), was aufgrund der Elektronenkonfiguration der Elemente ($\text{ÜM} \approx d^7$, bei kubischer Symmetrie viertelbesetztes $\sigma^*(e_g)$ -Band) verständlich erscheint. Die Beobachtung ist als Indiz auf eine (n^+)-Dotierung der RuS_2 -Kristalle zu werten.

In Gegenwart der anderen Elemente entstanden Proben mit guten Photoeffekten, direkt vergleichbar zu RuS_2 . Zwar muß die Frage offen bleiben, ob in diesen Fällen ein Einbau ins Kristallgitter auch tatsächlich erfolgte, doch ergibt sich aus den erhaltenen Photostromspektren ein gewichtiges Argument gegen das in Abb. 11 vorgeschlagene Energieschema (Abb. 14):

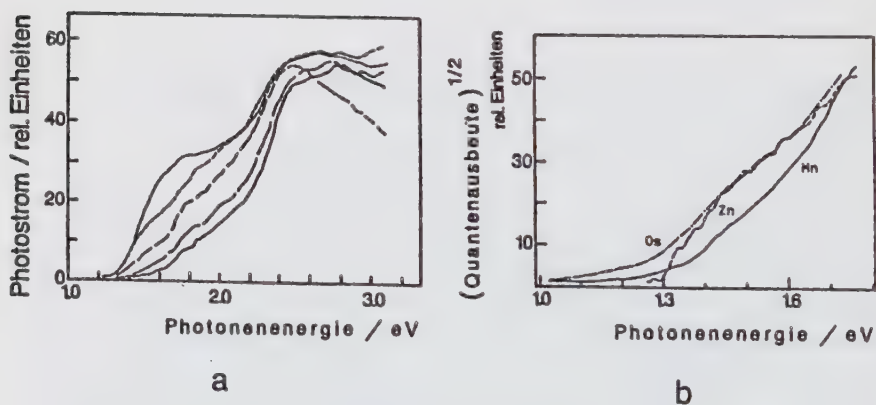


Abb. 14 a): Photostromspektren von Bi-gezüchteten RuS_2 -Kristallen guter Strom-Spannungs-Charakteristik. Die Empfindlichkeit im IR-Gebiet unterliegt Schwankungen; b) Auftragung des Photostroms zur Bestimmung der Bandlücke von Bi-gezüchteten Kristallen mit - und ohne Zusatz verschiedener Übergangsmetalle zur Schmelze. Einheitlich werden elektronische Anregungen für $h\nu \geq 1.3 \text{ eV}$ beobachtet. $1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$, $U = 1.85 \text{ V/NHE}$.

Trotz unterschiedlich hoher Rekombinationsraten im infraroten Spektralbereich (Abb. 14 a) stehen die Ergebnisse aller angewandten Methoden zur Bestimmung der Energielücke E_G von RuS_2 in Einklang mit der Annahme einer fundamentalen Absorptionsschwelle bei $E_G = 1.2(\pm 0.1)$ eV. Insbesondere konnte ein Einfluß einer Dotierung durch Übergangsmetallatome auf das Photostromspektrum nicht eindeutig nachgewiesen werden. Literaturangaben von $E_G = 1.80$ eV [60] ... 1.85 eV [20] stehen demnach Werte von $E_G \approx 1.30$ eV [30] zusammen mit den Messungen innerhalb dieser Arbeit ($E_G = 1.14$... 1.30 eV) gegenüber.

Interessanterweise deuten sich alle in den zitierten Arbeiten beschriebenen Übergänge im Reflexionsspektrum (Abb. 7, S. 27) als leichte Strukturierungen an (durch Pfeile gekennzeichnet).

Elektroreflexionsmessungen (vgl. S. 137) sprechen für eine direkte Photonenabsorption bei $h\nu \gg 2$ eV, während aus den Photostromspektren für $h\nu \approx E_G$ auf einen indirekten Übergang geschlossen wurde. Wertet man die unterschiedlich ausgeprägten Ausläufer in der Photostromauftragung der Abb. 14 b als verschieden starke Beiträge von Phononen (niederenergetischer Teil: Phononenabsorption) bzw. Wechselwirkungen mit Verunreinigungsbändern (vgl. Diskussion in Kap.III.2, so erscheint für die Energielücke ein Wert von $E_G = 1.30(\pm 0.05)$ eV für einkristallines RuS_2 am zuverlässigsten. Diese Annahme wird durch Tieftemperaturfluoreszenzmessungen gestützt.

V: PHOTOELEKTROCHEMISCHES VERHALTEN VON $n\text{-RuS}_2$

GEGENÜBER WASSER ALS REAKTIONSPARTNER

V.1: Experimentelles

V.1.1: Photoelektrochemische Zelle

Zu untersuchen war das Grenzflächenverhalten zwischen Halbleiterelektrode und Elektrolyt. Es wurde das potentiostatische Meßverfahren (Dreielektrodenanordnung) angewandt. Als Referenzelektrode diente, sofern nicht anders angegeben, das unpolarisierbare System $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ in ges. K_2SO_4 .

Um Schädigungen desselben durch redoxaktive oder komplexierende Reagenzien (insbes. Sulfide und Halogenide) zu vermeiden, wurde eine weitere, mit 1 N H_2SO_4 gefüllte Salzbrücke eingesetzt. Ionische Leitung zwischen Meßelektrolyten und Elektrolytraum der Referenzelektrode war dabei über eine Tonfritte möglich. Photoelektrochemische Untersuchungen erfolgten, wenn nicht in konzentrierten Lösungen ($>0.1 \text{ mol/l}$), unter Zusatz eines Inertelektrolyten (z.B. 1 N H_2SO_4). Luggin-Kapillaren wurden nicht eingesetzt.

Bei Bestrahlung der Probe mit weißem Licht war im Strahlengang ein Wasserfilter von 10 cm Schichtdicke eingefügt. Eine nennenswerte Erwärmung (über 35°C) der verwendeten nicht thermostatisierten elektrochemischen Zellen wurde auch bei fokussiertem Strahlengang nicht beobachtet. Auf Potentialkorrekturen bzgl. thermischer Effekte wurde verzichtet.

Meist war eine Spülung mit Inertgas oder Rühren des Elektrolyten nicht notwendig. In diesen Fällen wurde eine einfache photoelektrochemische Zelle verwendet, wie in Abb. 15 skizziert.

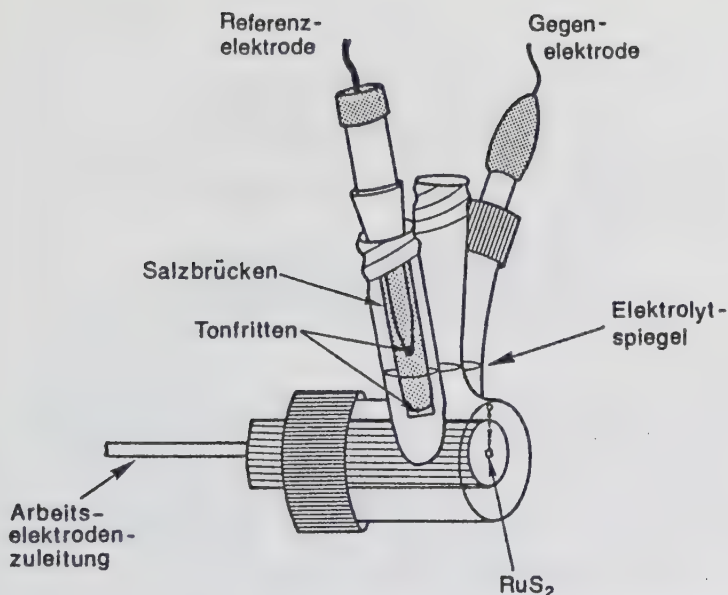


Abb. 15: Photoelektrochemische Zelle aus Pyrex-Glas zur Aufnahme von (Photo-)Strom-Spannungskurven. Skizziert sind Probenhalterung mit montierter Photoelektrode sowie die Anordnung von Gegen- und Referenzelektrode. Die Belichtung erfolgt horizontal von rechts.

In dieser Meßanordnung ist der Probenhalter horizontal montiert, um eine Bedeckung der Elektrode durch Gasblasen weitgehend zu verhindern.

Neben der guten Beobachtbarkeit einer eventuellen Gasentwicklung während der Belichtung sind vereinfachte Justierung des optischen Strahlengangs, eine leichte Auswechselbarkeit der Probenhalterungen, die Variabilität des Elektrodenabstandes zum optischen Fenster sowie das geringe Zellvolumen bei Austausch des Elektrolyten von Vorteil.

In Einzelfällen wurden abweichende Versuchsanordnungen verwendet. Diese sind bei den jeweiligen Diskussionen der Experimente detailliert beschrieben.

V.1.2: Probenmontierung

Für die photoelektrochemische Untersuchung einer Kristallprobe sind i.a. zwei verschiedenartige, räumlich voneinander getrennte Grenzflächen von Bedeutung:

1) der „Frontkontakt“ wird ausgebildet beim bloßen Eintauchen der Elektrode in die jeweilige Elektrolytlösung. Dabei kommt es zum Elektronentransfer durch die Grenzfläche, bis das elektrochemische Potential der Elektronen im Festkörper („Fermi-Niveau“) [91] und dasjenige des Elektrolyten („Redox-Potential“) [92] sich egalalisieren. Um eine, für die praktische Anwendung wichtige, höchstmögliche Änderung der freien Energie der Majoritätsladungsträger unter Belichtung („Photospannung“) zu erreichen, ist man bestrebt, an der Halbleiteroberfläche eine starke Verarmungsschicht aufzubauen [93-95];

2) am (unbelichteten) Rückkontakt stehen die Majoritätsladungsträger des Halbleiters ebenfalls im Gleichgewicht mit einer elektrisch leitenden (i.a. metallischen) Phase. Bei genügender Kristalldicke d ($d \gg (\alpha^{-1} + L)$; α = Absorptionskoeffizient des absorbierten Lichts, L = Diffusionslänge der Minoritätsladungsträger) bleibt dieses Gleichgewicht von Photoprozessen am Frontkontakt unbeeinflusst, und z.B. die Photospannung ist als Potentialdifferenz zwischen Rückkontakt und einer Elektrode im Gleichgewicht mit dem Redoxelektrolyten meßbar.

Unter Stromfluß sind jedoch Spannungsabfälle am Rückkontakt möglich, sofern unter der Halbleiteroberfläche keine Anreicherungsschicht gebildet wird. Solche „ohmschen“ Kontakte entstehen zwischen Metallen niederer Austrittsarbeit ϕ_a (z.B. Ga/In) und einem n-Halbleiter bzw. hohem ϕ_a (z.B. Pt) bei p-Leitung der Photoelektrode.

Um elektrochemische Parallelreaktionen am Rückkontakt auszuschließen wird dieser i.a. vom Elektrolyten elektrisch isoliert (Abb. 16).

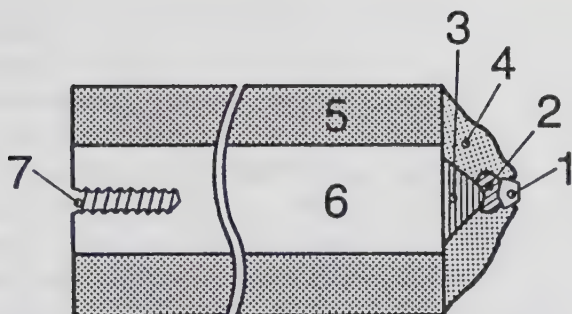


Abb. 16: Montierung der Kristallproben für photoelektrochemische Experimente:

- 1 halbleitender Kristall
- 2 metallischer Rückkontakt: Tropfen aus Ga/In oder In/Hg für n-RuS₂ bzw. Pt-Lack für p-RuS₂
- 3 Ag-Epoxy (Scotchcast 3M 105)
- 4 Isoliermasse (Scotchcast 3M XR 5241 Epoxid-Harz oder Wacker A33 Silikonkautschuk)
- 5 Teflon- oder Vespel-Mantel (14 mm Außendurchmesser, ca. 40 mm Länge)
- 6 Messing-Zylinder
- 7 Gewinde (zur elektrischen Kontaktierung)

Die Probenmontierung wurde i.a. folgendermaßen vorgenommen:

- 1) Formen eines Kegels aus Ag-Epoxy;
- 2) Eintauchen der Kegelspitze in Legierung für Rückkontakt;
- 3) sofort anschließend Aufsetzen auf gewünschte Kristallfläche;
- 4) Aushärten des Ag-Epoxyd-Harzes (80°C, > 30 min.);
- 5) Isolieren (bis auf die zu untersuchende Kristallfläche);
- 6) Aushärten (Epoxy: 80°C, > 10 Std.; Silikon: 25°C, > 20 Std.).

Auf die beschriebene Weise konnten Kristalle von 0.1 mm Durchmesser (ggf. unter Verwendung eines Stereomikroskops) noch erfolgreich montiert werden. Die Positionierung des Probenhalters in der photoelektrochemischen Zelle ist in Abb. 15 skizziert.

V.1.3: Strom-Spannungs-Kurven unter intermittierender Belichtung

Wertvolle qualitative Informationen über die Eigenschaften der RuS_2 -Elektrolyt-Grenzfläche erhält man während Potentialdurchläufen unter periodischer Belichtung der Kristalloberfläche. Bei einer stetigen Potentialveränderung („Sweep-Rate“) von 10 - 20 mV/sec wurde der Strahlengang periodisch unterbrochen und wieder freigegeben. Dies geschah i.a. manuell mit typischen Frequenzen um 0.3 - 0.5 Hz.

Bei diesem Vorgehen wird das Dunkelstrom- und Photostromverhalten simultan bei vergleichbaren Elektrodenpotentialen aufgezeichnet, ein wichtiger Vorteil v.a. beim Auftreten von irreversiblen Phänomenen. Solche werden typischerweise an RuS_2 -Einkristallen beobachtet, die zuvor noch keiner elektrochemischen Polarisierung unterworfen waren (vgl. Kap. V.3).

Weiterhin wird oft bei Änderung der Belichtungsverhältnisse ein Transientenverhalten der Ströme beobachtet. Solche Erscheinungen können z.B. auf Diffusionsprozesse zurückzuführen sein oder - v.a. wenn sie eine starke Potentialabhängigkeit zeigen - auch eine kinetische Reaktionshemmung widerspiegeln (vgl. z.B. Abschnitt X).

V.2: Zur Bedeutung der thermodynamischen Redoxpotentiale

Reines Wasser liegt praktisch vollständig molekular vor. Bei 25°C sind von den 55.3 mol/l H_2O -Molekülen nur ca. 10^{-7} mol/l in H_3O^+ und OH^- dissoziiert [96]. Da die Protolyse keine elektrochemische Reaktion darstellt, kann reinem Wasser kein eindeutiges Redoxpotential zugeordnet werden. Die Nernst-Gleichung [97,98]:

$$E_{\text{red}} = {}^{\circ}E_{\text{red}} + \frac{RT}{zF} \cdot \ln \left\{ \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}} \right\} \quad (17)$$

fordert eine elektrochemische Gleichgewichtsreaktion von mindestens zwei elektroaktiven Spezies. In (17) bedeuten:

R : allgem. Gaskonstante

T : absolute Temperatur in K

z : Zahl der pro Formeleinheit ausgetauschten Ladungsträger

F : Faradaykonstante

a : Aktivität der oxidierten (ox) bzw. reduzierten (red) elektroaktiven Spezies.

Das Gleichgewichtspotential auch von großflächigen Inertelektroden in reinem Wasser ist daher nicht definiert, sondern vielmehr durch kleinste Verunreinigungen - wie z.B. gelöster Sauerstoff oder kathodisch entwickelter Wasserstoff (je nach relativer Austauschstromdichte) - bestimmt (Größenordnung der Potentialschwankungen: 1 V).

Unter Stromfluß ergeben sich weitere Potentialunsicherheiten in einer Zweielektrodenanordnung durch Diffusionsprozesse in Lösung und Durchtrittspolarisation (abhängig von Stromdichte, Größenordnung: 0.1 V). Daher wurde, sofern nicht ausdrücklich anders angegeben, stets eine potentiostatische Dreielektroden-Meßmethode mit einer unpolarisierbaren Bezugselektrode verwendet.

In photoelektrochemischen Solarzellen muß sich der Stromfluß an Arbeits- und Gegenelektrode kompensieren. Arbeitet die Anordnung regenerativ, heben sich auch die chemischen Kathoden- und Anodenreaktionen auf, d.h. Menge und Zusammensetzung des Elektrolyten bleiben unverändert [99].

Bei Photoelektrolysezellen hingegen können im Elektrolyten gelöste Reaktionsprodukte zu unerwünschtem Stromfluß beitragen (Stromdichten $\approx 300 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ z.B. für O_2 -Reduktion [100]). Z.B. zur empfindlichen Messung geringer Korrosionsströme wird daher eine Trennung des Kathoden- und Anodenraums (vgl. z.B. „Diaphragmaverfahren“ zur NaCl-Elektrolyse [101]) sowie sorgfältige Inertgasspülung nötig.

Anders als bei geringen Stromdichten sind bei höheren Ladungsdurchtrittsraten an einer Inertelektrode die Potentialverhältnisse wesentlich besser definiert. Im sogenannten Tafel-Bereich der Elektrodenkinetik zeigt das Elektrodenpotential eine logarithmische Abhängigkeit von der Stromdichte und unterliegt i.a. nur geringen Stromschwankungen.

Auch wenn für reines Wasser nach Gleichung (17) kein Gleichgewichtspotential existiert (stromlose Messung), so sind trotzdem für seine photoelektrochemische Zersetzung in Wasserstoff und Sauerstoff neben der jeweiligen Elektrodenkinetik die thermodynamischen Redoxpotentiale von fundamentaler Bedeutung. Entsprechend war es möglich, zum Vergleich des Elektrodenverhaltens gegenüber verschiedenen Redoxelektrolyten unter Stromfluß, z.B. nur die reduzierte Form der redoxaktiven Spezies einzusetzen.

Potentialangaben innerhalb dieser Arbeit sind i.d.R. auf den Wert der Normal-Wasserstoff-Elektrode („NHE“) umgerechnet, bei Verwendung einer Hg_2SO_4 -Referenzelektrode durch Addition von 0.65 V auf das gemessene Potential.

V.3: Elektrochemische Stabilisierung der Photoelektroden

RuS_2 -Elektroden, die erstmalig zur anodischen Entwicklung von Sauerstoff eingesetzt werden, durchlaufen i.a. eine charakteristische Stabilisierungsphase (Abb. 17 a-c):

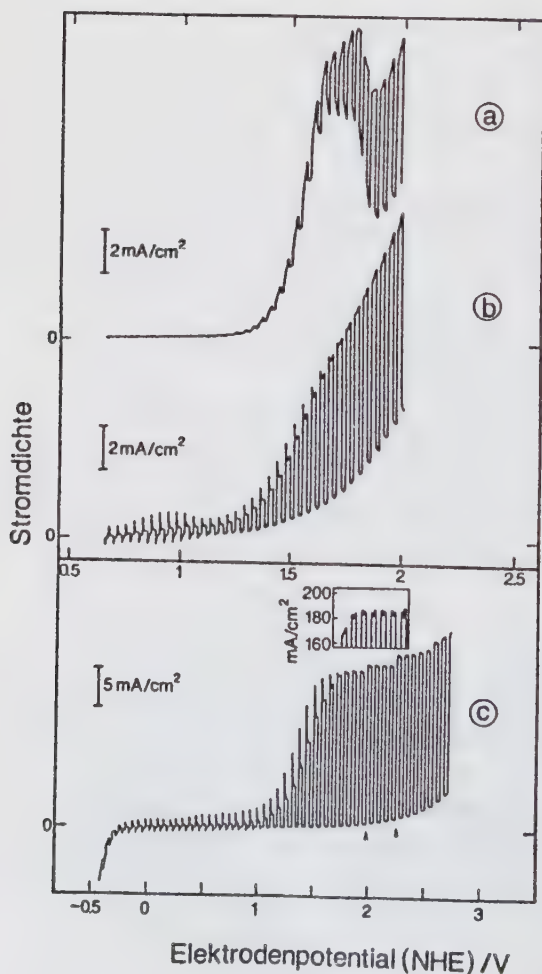


Abb. 17: Strom-Spannungskurven an RuS_2 unter intermittierender Belichtung (W-Halogen 250 W).

Anodische Sweep-Rate: 10 mV/sec (a,b), bzw. 20 mV/sec (c).

a) in Te-Schmelze gezüchteter Kristall, erstmalige Elektrodenpolarisation (in 0.1 M K_2SO_4);
b) nach Kurve a) und anschließender 5-minütiger Polarisation bei + 1.95 V;
c) typische Kurve einer nach mehreren Strom-Spannungs-Zyklen stabilisierten n- RuS_2 -Elektrode (Kristall aus Bi gezogen, 1 N H_2SO_4). Pfeile zeigen das Ablösen größerer Gasblasen von der Elektrodenoberfläche an, der Bildausschnitt entspricht dem Strom bei ca. 10-facher Lichtintensität (veränderte Skala).

Kurve a wurde von einem in Tellur als Solvens gezüchteten RuS_2 -Kristall erhalten, der zuvor keiner anodischen Polarisierung unterworfen war (frisch montierte Elektrode). Ein ausgeprägter anodischer Dunkelstrom setzt bei ca. 1.3 V/NHE ein. Licht erzeugt eine nur unwesentliche Stromerhöhung. Während des fortlaufenden Potentialanstiegs beginnt der Dunkelstrom stark abzusinken, wobei gleichzeitig ein deutlicher Photostrom einsetzt. Sowohl Photo- als auch Dunkelstrom sind begleitet von klar sichtbarer Gasentwicklung (O_2 , vgl. gaschromatographischer Nachweis, Kap. V.4.1).

Der Potentialdurchlauf wurde daraufhin für 5 min. bei + 1.95 V/NHE angehalten (unbelichtete Elektrode). Der Dunkelstrom sank dabei weiter um ca. 25% ab.

Direkt anschließend wurde Kurve b) aufgezeichnet. Zwei wesentliche Unterschiede zur Erstpolarisation fallen ins Auge (Abb. 17 b im Vergleich zu Abb. 17 a): 1) der anodische Dunkelstrom ist geringer und steigt monoton an, und 2) im gesamten Potentialbereich dominiert der Photostrom über den Dunkelanteil. Dabei wird in weiten Gebieten ein ausgeprägtes Transientenverhalten der Ströme bei Belichtungsveränderung beobachtet.

RuS_2 -Kristalle, die aus Bi-Schmelzen gezogen wurden, zeigen weitgehend identische Strom-Spannungs-Kurven. Zwar ist meist eine längere anodische Vorpolarisation der Elektroden nötig um stabile Photoströme zu erhalten (1 - 5 min. O_2 -Entwicklung bei ca. + 1.8 V/NHE), dafür werden jedoch letztlich i.a. bessere Diodencharakteristiken erreicht (Abb. 17 c).

Der Stromfluß bei gleichzeitiger Gasentwicklung unterliegt zeitlichen Schwankungen. Dies kann auf eine zeitabhängige unterschiedliche Bedeckung der Elektrode und Lichtstreuung durch Gasblasen zurückgeführt werden. So sind z.B. die in Abb. 17 c durch Pfeile gekennzeichneten Unstetigkeiten der gemessenen Stromdichte (bei konstanter Belichtung) mit einem deutlich sichtbaren Ablösen größerer Gasblasen verknüpft. Bei höheren Lichtintensitäten und somit entsprechend

höheren Stromdichten erscheinen solche Stromfluktuationen als Rauschen. Als Bildausschnitt ist in Abb. 17 c der Fall der O_2 -Entwicklung bei ca. 10-facher Stromdichte an derselben Elektrode eingefügt.

Abgesehen von den beschriebenen Stromschwankungen wegen partieller Elektrodenbedeckung durch Gasblasen ist das der Abb. 17 c entsprechende Verhalten reproduzierbar. Sämtliche außerhalb dieses Kapitels beschriebenen weiteren Untersuchungen werden an solch elektrochemisch stabilisierten Elektroden vorgenommen.

Für die Diskussion der Prozesse, die zur Stabilisierung der RuS_2 -Oberfläche beitragen, seien folgende experimentellen Beobachtungen angeführt:

- a) ein stabiles Verhalten wird für verschiedene Kristalle nach unterschiedlich lang andauernder O_2 -Entwicklung im Dunkeln oder bei Belichtung erreicht. In Extremfällen tritt dieser Fall sofort ohne Vorbehandlung oder auch erst nach 15 minütiger O_2 -Entwicklung bei ca. 0.1 A/cm^2 Stromdichte ein;
- b) besonders nach länger andauernder Stabilisierungsphase erscheint auf dem den Kristall umgebenden Isoliermaterial eine schwarze Korrosionsspur von RuO_2 (Nachweis von RuO_2 : vgl. Kap. V.4.2);
- c) die anodische Oxidation von Jodid (1 N KJ in $1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$, $> 100 \text{ C/cm}^2$) ist von keiner merklichen Veränderung der UI-Charakteristik begleitet;
- d) eine kathodische Gasentwicklung ($> 30 \text{ C/cm}^2$; H_2 , vgl. Diskussion in V.4.1) führt gleichfalls zu keiner Stabilisierung;
- e) verschiedene chemische Ätzverfahren und Komplexmierungsmittel (z.B. HCl/HNO_3 , HNO_3/HF , HCl/H_2O_2 , EDTA) verändern die Eigenschaften einer stabilisierten oder unbehandelten Elektrode nicht;
- f) durch unterschiedliche Methoden können Photoeffekte an stabilisierten Elektroden wieder zum Verschwinden gebracht werden. Dies wurde erreicht durch: 1) thermische Behandlung an Luft (250°C , 1 Std.) [102], 2) Aussetzen der Kristalloberfläche einer heißen Salzschmelze ($LiCl/KCl$ -Gemisch $\sim 3 : 2$, 400°C , 20 min., Ar-Atmosphäre) [102], 3) mechanisches Polieren der Oberfläche (Diamantpaste, $3\mu\text{m}$). Erneute O_2 -Entwicklung stellt den Zustand vor der jeweiligen Behandlung wieder her.

Aus den Argumenten a), c) und d) folgt, daß der Prozeß der Elektrodenstabilisierung mit der anodischen Entwicklung von O_2 einhergeht. Wegen b) sind korrosive Veränderungen der Oberfläche mit in Betracht zu ziehen. Zur Unterstützung dieser Hypothese aus elektrochemischer Sicht wurden Dunkelstrom-Spannungs-Kurven von mehreren Elektroden vor Erreichen der jeweiligen Stabilisierung in Tafel-Darstellung aufgetragen (Abb. 18):

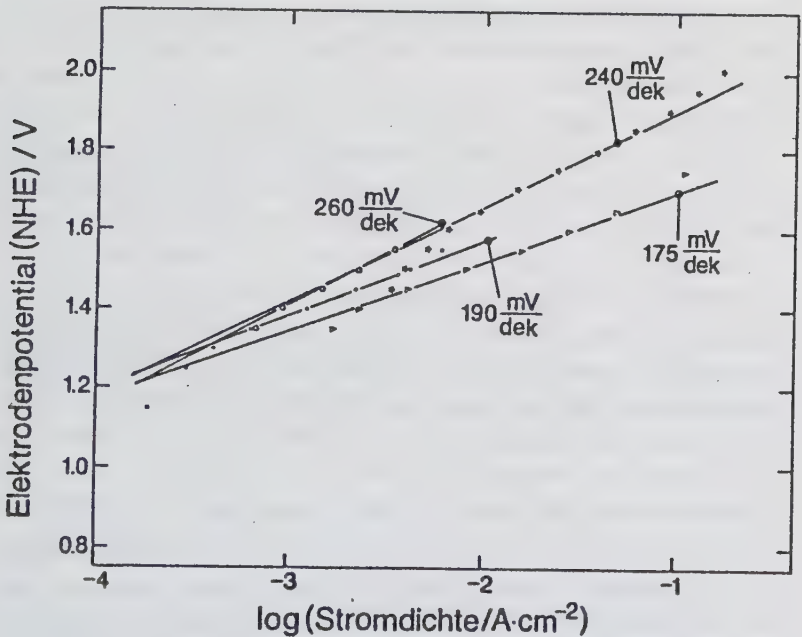


Abb. 18: Halblogarithmische (Tafel-)Auftragung der (Dunkel-) Stromdichte vor Erreichen des stabilen Elektrodenzustandes. Anodische Sweep-Rate: 20 mV/sec; Ar-gespülte Lösung.
 (Δ/o/•): Kristalle in Te gewachsen, 0.1 mol/l K_2SO_4 ;
 (*) : Kristall aus Bi gezogen, 1 N H_2SO_4 ;
 (o/•) : glatte Kristallfläche, Erstpolarisation;
 (Δ/*) : vormals stabilisierte Elektrode, mit Diamantpaste poliert, Korngröße: (Δ): 50 μm , (*): 3 μm .

Für die Diskussion von Abb. 18 sei einschränkend betont:

- 1) die Stromdichten wurden während nur eines Potentialdurchlaufes in anodischer Richtung erhalten und entsprechen wegen der geschilderten Irreversibilität (Abb. 17 a) keiner Gleichgewichtsreaktion;
- 2) die Stromdichten beziehen sich auf die geometrische Oberfläche der Kristalle und sind nicht bzgl. Oberflächenrauigkeit korrigiert.

Folgendes läßt sich jedoch aus Abb. 18 ersehen:

- 1) anodisch des Standardpotentials der O_2 -Entwicklung wird einheitlich in einem Potentialbereich von ca. 0.2 V Tafel-Verhalten der Stromdichten beobachtet;
- 2) die Steigungen der Tafel-Geraden liegen bei 175 mV ... 260 mV;
- 3) die durch Extrapolation auf $U = +1.23$ V erhaltenen scheinbaren Austauschstromdichten (Annahme einer reinen O_2 -Entwicklung) betragen $1.6 \dots 2.3 \cdot 10^{-4}$ A/cm².

Die scheinbare pH-Unabhängigkeit der Tafel-Geraden ist nicht überraschend, da während der (sichtbaren) Gasentwicklung (O_2) aus Wasser überschüssige Hydroniumionen an der RuS_2 -Grenzfläche nicht entladen werden und somit in dem ungepufferten System K_2SO_4 zu lokaler pH-Erniedrigung führen können.

Zur Überprüfung, ob die anodischen Dunkelströme an RuS_2 ausschließlich einer O_2 -Entwicklung entsprechen, erscheint ein Vergleich mit dem elektrochemischen Verhalten von RuO_2 -Anoden angebracht. RuO_2 zählt zu den besten Elektrokatalysatoren für die Sauerstoffentwicklung überhaupt [103]. Bei Potentialen bis ca. 1.45 V/NHE wurden Tafel-Steigungen von 40 mV an RuO_2 -Filmen bis zu 120 mV an Einkristallen beobachtet [104]. Höhere Steigungen von bis zu 200 mV bei über 1.5 V konnten auf korrosive Nebenreaktionen zurückgeführt werden [105]. Solche Steigungen werden an RuS_2 gemessen (Abb. 18). Zwei weitere Indizien sprechen für eine anodische Zersetzung des Elektrodenmaterials:

- 1) die auf $U = +1.23$ V extrapolierten Austauschstromdichten liegen bei RuO_2 -Filmen um über 6 Größenordnungen niedriger [105];

2) bei erstmaliger anodischer Polarisierung verschwinden i.d.R. die anodischen Dunkelströme negativ des thermodynamischen Potentials der O_2 -Entwicklung nicht (inertgas-gespülte Lösung). In die Reaktion ist somit die RuS_2 -Grenzfläche selbst mit einbezogen.

Mechanisches Polieren der Kristalloberfläche zerstört die typische Diodencharakteristik (Abb. 17 c) einer stabilisierten RuS_2 -Elektrode. Es ist bekannt [106], daß auf diese Weise elektronische Defekte (z.B. durch Versetzungen) in die Raumladungszone eingeführt werden. Durch selektives chemisches Entfernen von Dislokationen an ZnO („Ätzen“) wird der beobachtete anodische Dunkelstrom wesentlich verringert [107]. Da Fehlstellen weiterhin eine zentrale Rolle in Rekombinationsprozessen spielen können [70], liegt die Vermutung nahe, daß während der elektrochemischen Stabilisierungsphase von RuS_2 -Photoanoden Defekte entfernt werden. Das simultane Abklingen des Dunkelstroms (Verringerung der Anzahl von Fehlstellen, über die Elektronenleitung erfolgt) und Anwachsen der Photoeffekte (weniger Rekombinationszentren) wird plausibel (vgl. Abb. 17 a).

Systematische Untersuchungen an schichtgitterförmigen Übergangsmetalldichalkogeniden [108] enthüllen dieselbe Systematik: an perfekten van-der-Waals-Flächen (N-Flächen) ist die erzielte Photospannung am höchsten und der Dunkelstrom minimal. Mit steigendem Anteil von R-Flächen (Stufen) verschlechtern sich die Grenzflächeneigenschaften analog zu RuS_2 .

Rückblickend erscheinen die experimentellen Beobachtungen a) - f) (s.o.) in folgendem Licht:

a) die Konzentration von Oberflächendefekten in den verwendeten Kristallen streut (unterschiedlich lang andauernde Stabilisierungsphasen). Dies könnte z.B. mit der unterschiedlichen thermischen und mechanischen Beanspruchung der Kristalle während der Abkühlphase nach der Züchtung zusammenhängen. Es fällt auf, daß große Kristalle (~2mm Kantenlänge) i.d.R. längere Vorpolarisierungen erfordern (bei vergleichbarer Stromdichte) als kleinere. Gleiches scheint für in Bi gezüchtete Proben (im Vergleich zu Te) zu gelten. Wismut dehnt sich beim Erstarren aus [109];

b) der in Sperrrichtung fließende Dunkelstrom entspricht Elektronenleitung in Defektkanälen [107]. Parallel zur O_2 -Entwicklung ablaufende Korrosionsreaktionen entfernen somit präferentiell diese Defekte.

Dieses „Elektropolieren“ [110] ist u.U. wesentlich selektiver als chemische Ätzverfahren [z.B. 107,111]. Entsprechend kann z.B. durch präferentielle Elektrodeposition von Polyindol an Defekten die Strom-Spannungs-Charakteristik von n-MoSe₂ deutlich verbessert werden [112];

c) selbst bei andauernder anodischer Oxidation von J^- werden Defekte offensichtlich nicht entfernt. Dies steht in Einklang mit photoelektrochemischen Stabilitätsmessungen am isostrukturellen FeS₂ (Pyrit). Ein Ladungsäquivalent von $6.23 \cdot 10^5$ C/cm² hinterließ keinerlei Spuren von Korrosion [81,50,113]. Gegen O_2 -Entwicklung ist das Material jedoch - im Gegensatz zu RuS₂ - völlig instabil [80];

d) eine kathodische Entfernung von Defekten ist aus chemischer Sicht kaum zu erwarten. Für eine Interkalation von H-Atomen, wie für Pyrit nachgewiesen [114], wurden keine Hinweise erhalten (keine Veränderung der UI-Charakteristik);

e) wie im Zusammenhang mit der Kristallherstellung beschrieben (Abschnitt II.3), ist RuS₂ chemisch außerordentlich inert. Entsprechend bleibt die Elektrodencharakteristik weitgehend unbeeinflusst von Ätzprozessen;

f) das Einführen von Defekten durch Schleifen der Elektrode wurde beschrieben (s.o.). Offensichtlich geschieht dasselbe auch durch thermische Behandlung. Der entsprechende Mechanismus ist noch unklar.

V.4: Reaktionsprodukte an stabilisierten Photoelektroden

V.4.1: Gasförmige Produkte

Im Zusammenhang mit Abb. 17 wurde mehrfach von gut sichtbarer Gasentwicklung gesprochen, sowohl bei kathodischer Polarisation ($U < -0.3$ V/NHE) als auch im anodischen Potentialbereich ($U > +1.3$ V/NHE). Nur im letzten Fall ist das Ausmaß der Gasentwicklung stark von der Lichtintensität abhängig.

Nur wenige gasförmige Produkte sind bei der elektrochemischen Reaktion von RuS_2 mit Wasser zu erwarten. Wünschenswert ist die direkte Photoelektrolyse von H_2O in H_2 (kathodische Reaktion) und O_2 (anodisches Produkt). Die zweite Modifikation des Sauerstoffs, Ozon (O_3), ist energiereicher als O_2 und sollte - wenn überhaupt - nur bei hohen Stromdichten und entsprechenden anodischen Überspannungen als Nebenprodukt der O_2 -Entwicklung auftreten [115].

Als flüchtige potentielle Korrosionsprodukte von RuS_2 wären H_2S bzw. H_2S_2 (kathodische Zersetzung) sowie SO_2 , SO_3 und RuO_4 (anodische Korrosion) zu diskutieren.

Zunächst seien die Reaktionsprodukte bei positiven Elektrodenpotentialen betrachtet: Rutheniumtetroxid als flüchtigstes Rutheniumoxid siedet erst bei 100°C (goldgelbe Dämpfe [116]) und scheidet somit als Erklärung einer Gasentwicklung aus. Schwefeltrioxid sollte spontan mit Wasser unter Bildung von H_2SO_4 reagieren [117] und ist daher ebenfalls nicht in Betracht zu ziehen. Schwefeldioxid besitzt in Wasser eine beachtliche Löslichkeit (bei 20°C ca. 40 l SO_2 in 1 l H_2O [117]) und könnte wegen seiner reduzierenden Eigenschaften ($^\circ E_{\text{red}}(\text{SO}_2 + 6 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 4 \text{H}_3\text{O}^+ + 2 \text{e}^-) = + 0.172 \text{ V}$ [117]) an der Photoanode leicht zu Schwefelsäure weiteroxidiert werden. Zudem wäre es - wie Ozon - an seinem charakteristischen Geruch leicht zu erkennen. Selbst bei hohen Stromdichten ($> 0.1 \text{ A/cm}^2$) erscheinen jedoch die entwickelten Gase geruchslos.

Von den möglichen kathodischen gasförmigen Produkten (H_2 , H_2S , H_2S_2) ließen sich die Sulfane ebenfalls leicht geruchsmäßig identifizieren. Zudem sollte sich bei kathodischer Korrosion von RuS_2 metallisches Ruthenium auf der Halbleiteroberfläche abscheiden ($^\circ E_{\text{red}}(\text{Ru/Ru}^{2+}) = + 0.45 \text{ V}$ [118]) mit konsequenter Verringerung der Photoeffekte bei erneuter anodischer Polarisation des Materials. Z.B. errechnet sich für den hypothetischen kathodischen Prozeß

$\text{RuS}_2 + 4 \text{H}_3\text{O}^+ + 4 \text{e}^- \rightarrow \text{Ru} + 2 \text{H}_2\text{S} + 4 \text{H}_2\text{O}$ ein notwendiger Ladungsumsatz von 0.48 C/cm^2 für die Abscheidung einer 1000 Å dicken Schicht von Ru ($\rho = 12.45 \text{ g/cm}^3$, $M = 101.07 \text{ g/mol}$ [118]) auf einer RuS_2 -Oberfläche ($a_0 = 5.61 \text{ Å}$ [22]) in (100)-Orientierung.

Nach Durchfluß der 250-fachen Ladungsmenge (20 min. kathodische Gasentwicklung bei 0.1 A/cm^2 , entsprechend 120 C/cm^2) zeigte sich jedoch beim anschliessend durchgeführten Potentialdurchlauf in anodischer Richtung keine Veränderung der UI-Charakteristik.

Die bisherige Betrachtung legt nahe, daß bei entsprechender Polarisierung von stabilisierten RuS_2 -Elektroden sowohl die kathodische Wasserzersetzung (im Dunkeln) als auch die anodische Reaktion (unter Belichtung) ablaufen, ohne den Halbleiter selbst zu zersetzen. Bei der kathodischen Gasentwicklung wird offensichtlich Wasserstoff entwickelt, da experimentell bisher keinerlei Hinweise auf kathodische Korrosionsreaktionen erhalten werden konnten. Dies wurde auch an p-leitenden Kristallproben bestätigt [45].

Das an n-Halbleitern eigentlich interessante anodische Photoreaktionsprodukt sollte jedoch besonders sorgfältig analysiert werden, zumal die meisten denkbaren Produkte flüchtig sind und somit nicht a priori zu einer schnellen Degradation der elektronischen Eigenschaften von RuS_2 führen müssen.

Zur Analyse der anodisch gebildeten gasförmigen Reaktionsprodukte ist es zweckmäßig, eine geeignete Meßmethode auszuwählen für die gleichzeitige Bestimmung der Potentialschwelle, ab der die Gasentwicklung einsetzt. Diese Möglichkeit ist durch Gaschromatographie gegeben. Für den Versuch wurde eine spezielle gasdichte photoelektrochemische Zelle konstruiert (Abb. 19).

Versuche, eine einfache Zelle wie in Abb. 15 zu verwenden, wurden aufgegeben, nachdem das Eindiffundieren von Luft trotz zusätzlich verklebter Teflondichtungen nicht verhindert werden konnte. Offensichtlich bereitet auch die Verwendung von Teflon-Schläuchen mit verklebten Verbindungen Probleme. In der Abb. 19 entsprechenden Apparatur wurden ausschließlich Cu-Leitungen eingesetzt. Der Übergang zwischen Glas und Metall war durch eine Teflon-Dichtung in Swadge-Lock-Schraubverbindungen sowie Silikonfett abgedichtet.

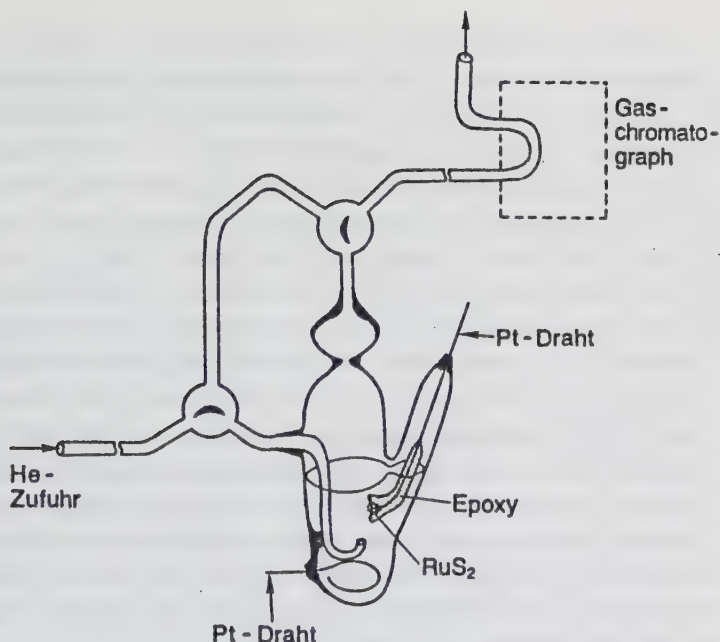


Abb. 19: Photoelektrochemische Zelle (Pyrex) in Zweielektrodenanordnung zum direkten Nachweis gasförmiger Reaktionsprodukte mittels eines Gaschromatographen. Als Gegenelektrode bzw. Zuführung zur Arbeitselektrode dienen zwei eingeschmolzene Pt-Drähte. Die Pt-Glas-Verbindung ist zusätzlich mit Silikonkautschuk abgedichtet.

Gasspülung (He) sowie Austausch des Elektrolyten erfolgt über die skizzierten Glaskapillaren. Während der photoelektrochemischen Reaktion bleiben die Dreiweghähne verschlossen.

Die Nachweisgrenze des verwendeten Gaschromatographen (Varian 3700 WLD, Säule 6 ft · 1/8", 80 - 100 mesh, Trägergas He) war besser als 10^{-7} mol (ca. 2.5 mm^3 einer Gaskomponente). Zur Überprüfung dieser Geräteempfindlichkeit wurden durch ein Septum kleine Mengen an Luft eingespritzt. Von einem Gesamtvolumen von 8 mm^3 wurden noch zwei deutlich getrennte Signale („Peaks“) von N_2 bzw. O_2 erhalten. Dies entspricht einer Detektionsschwelle von ca. $1/15 \text{ } \mu\text{mol O}_2$.

Für den in Abb. 19 skizzierten Versuchsaufbau ist jedoch aus experimentellen Gründen eine geringere Empfindlichkeit zu veranschlagen. So mußte z.B. das Volumen der „Probenschleife“ an das Gasvolumen der Meßzelle angepaßt werden. Die Probenschleife ist ein geeignetes Metallrohr, durch das z.B. ein konstanter Gasstrom fließt. Das gesamte Gasvolumen in diesem Rohr kann auf Wunsch injiziert werden, worauf die Bestandteile durch die chromatographische Säule getrennt werden. Es wurde ein Schleifenvolumen von ca. 20 cm^3 gewählt. Die experimentelle Herausforderung bestand v.a. darin, durch einen fein dosierten He-Strom die in der Versuchszelle vorhandene Gasmenge in den Gaschromatographen überzutreiben und zum optimalen Zeitpunkt das Probenschleifen-volumen durch Umlegen eines Hebels zu injizieren. Durch Abzählen der Gasblasen in einer am Ende des Gasstromes geschalteten, mit ges. NaCl gefüllten, Waschflasche konnte dieser Zeitpunkt abgeschätzt werden. Sie diente gleichzeitig zum Abschluß der Apparatur gegen rückdiffundierende Luft. Eine solche Diffusion konnte entlang einer 3 m langen Cu-Kapillare (1 mm Durchmesser) entgegen einem He-Strom von $\sim 1 \text{ cm}^3/\text{sec}$ noch eindeutig nachgewiesen werden.

Wegen des geringen Atomgewichts des Trägergases He (hohe Diffusionsrate) ist weiterhin ein beträchtlicher Empfindlichkeitsverlust durch Verdünnen des Probenvolumens mit in Betracht zu ziehen.

Zur Bestimmung von O_2 wurde folgendermaßen verfahren: zunächst wurde im Potentialbereich deutlich sichtbarer Gasentwicklung ($+1.8 \text{ V}$ zwischen RuS_2 -Arbeits- und Gegenelektrode; Belichtung: W-Halogen, ca. 0.8 W/cm^2) Sauerstoff als prinzipielles anodisches Oxidationsprodukt nachgewiesen. Die Identifizierung erfolgte anhand derselben Retentionszeit derjenigen Komponente der Luft, von der zuvor ein Anteil von 21% am Gesamtvolumen bestimmt wurde. Zum Erreichen eines gut aufgelösten Peaks von O_2 war eine Belichtungsdauer von 50 sec ausreichend. Der gemessene Gesamtstrom durch die vier parallel als Arbeitselektrode montierten RuS_2 -Kristalle (Gesamtfläche: 3.4 mm^2) betrug $+ 2.7 \text{ mA}$. Die experimentelle Grenze für den Nachweis einer O_2 -Entwicklung ist somit bei $2.7 \text{ mA} \cdot 50 \text{ sec} / (4 \text{ F/mol } \text{O}_2) = 3.5 \cdot 10^{-7} \text{ mol } \text{O}_2$ anzusetzen.

Die Löslichkeit von O_2 in 1 l Wasser beträgt 27.5 cm^3 bei 25°C [119]. Nach dem Henry-Daltonschen Gesetz [120] ist diese Größe nicht vom Druck abhängig, d.h. bei vergleichbarem Flüssigkeits- und Gasvolumen (Abb. 19) sind unter Gleichgewichtsbedingungen ca. 97% des entwickelten Sauerstoffs in der Gasphase. Die obige Abschätzung braucht damit nicht für die Löslichkeit von O_2 in Wasser korrigiert zu werden.

Daraufhin wurde in den optischen Strahlengang ein Kantenfilter (Oriel 5154) eingefügt, das nur für $\lambda > 700 \text{ nm}$ durchlässig ist. Dabei sank der Photostrom auf 0.45 mA , ca. 17 % des ursprünglichen Wertes (die Raumbelichtung verursachte einen weit geringeren Photostrom). Nach 15 minütiger Belichtung konnte gaschromatographisch ein deutliches O_2 -Signal erhalten werden. Zwischen Arbeits- und Gegenelektrode war wiederum eine Spannung von 1.8 V angelegt. Die Tatsache, daß an den untersuchten Kristallen selbst mit infrarotem Licht eine Sauerstoffentwicklung induziert werden konnte, war überraschend. In vorherigen Untersuchungen [20] war für auf ähnliche Weise synthetisierte RuS_2 Einkristalle eine Bandlücke von 1.85 eV ($\lambda = 670 \text{ nm}$) gefunden worden. Die Abweichungen der spektralen Empfindlichkeit werden in Kapitel IV ausführlich diskutiert.

Der Bestimmung der Potentialschwelle, bei der die Sauerstoffentwicklung einsetzt, sei folgende Abschätzung vorangestellt:

1) das zur elektrischen Isolierung des Rückkontaktes vom Elektrolyten verwendete Epoxid-Harz (Scotchcast 3M XR 5241) quoll unter den Versuchsbedingungen ($0.1 \text{ mol/l H}_2\text{SO}_4$, ca. 35°C) langsam auf, was die Dauer eines Experimentes auf ca. 15 Stunden beschränkte;

2) in 15 h muß die umgesetzte Ladung aus Empfindlichkeitsgründen mindestens $3.5 \cdot 10^{-7} \text{ mol } O_2 \cdot 4 F / \text{mol } O_2 = 135 \text{ mC}$ betragen. Die korrespondierende mittlere Stromstärke errechnet sich zu: $0.135 \text{ C} / (15 \cdot 3600 \text{ sec}) = 2.5 \text{ }\mu\text{A}$. Dieser Minimalwert ist für keinerlei Nebenreaktion wie z.B. Reoxidation des an der Gegenelektrode entwickelten Wasserstoffs oder auch Korrosion korrigiert.

Die abgeschätzten Mindestwerte des Photostroms wurden bei 0.9 V (angelegt zwischen dem Pt-Draht als Kathode und RuS_2) erreicht. Beginnend bei dieser Spannung wurden vier weitere Meßpunkte aufgenommen (Tab. 6):

Tab. 6: Gaschromatographische Bestimmung der gasförmigen Bestandteile in der Photoelektrolysezelle von Abb. 19. Angegeben ist die extern zwischen Pt-Gegenelektrode und RuS_2 aufgeprägte Hilfsspannung, die Dauer der Belichtung (W-Halogen, 0.8 W/cm^2) vor der Gasanalyse sowie die relativen Analysenwerte für O_2 und N_2 .

externe Hilfsspannung [V vs. Pt]	Belichtungs- dauer [Std]	relative Konzentration ($\text{O}_2 + \text{N}_2 = 100$)	
		O_2	N_2
+ 0.90	16	62	38
+ 0.95	17	57	43
+ 1.00	16	84	16
+ 1.10	14	98	2
+ 1.80	0.014	100	0

Die Tatsache, daß Stickstoff in der Meßzelle gefunden wurde zeigt, daß eine geringfügige Leckage nicht verhindert werden konnte; die Gesamtmenge an nachgewiesenem N_2 macht eine verzögerte Desorption von den Gefäßwänden nach über 1 Std. He-Spülung wenig wahrscheinlich.

Aus den Meßergebnissen folgt jedoch eindeutig, daß an der RuS_2 -Elektrolyt-Grenzfläche bei Belichtung unter Anlegen einer Hilfsspannung Sauerstoff entwickelt wird. Für eine geringere Potentialunterstützung als 1 V sind die Resultate durch Diffusion von Luft in das Meßsystem verfälscht. Dabei scheint die O_2 -Diffusionsrate interessanterweise höher zu sein als die des Stickstoffs, in Übereinstimmung mit Beobachtungen anderer Laboratorien [121].

Ab + 1.0 V zeigt sich eine deutliche Zunahme des Sauerstoffanteils. Dieser Potentialwert stellt damit offensichtlich die experimentelle Schwelle dar, ab der mit der diskutierten Versuchsanordnung eine Sauerstoffentwicklung nachgewiesen werden kann.

Bei früheren Untersuchungen an RuS_2 -Einkristallen [20] wurde die Entwicklung von O_2 bei einem Elektrodenpotential von + 0.4 V/MSE (+1.05 V/NHE) elektrochemisch durch die anschließende kathodische Reduktion bei + 0.25 V/NHE nachgewiesen. Versuche, nach derselben Methode im Rahmen dieser Arbeit eine O_2 -Bildung bei Potentialwerten negativ von 1.0 V/NHE zu detektieren, schlugen fehl.

V.4.2: Anodische Korrosionsprodukte

Bei Elektrodenpotentialen von $U \geq 1$ V/NHE wird an RuS_2 -Photoanoden unter Belichtung molekularer Sauerstoff entwickelt (vgl. Abschnitt V.4.1). Während der Stabilisierungsphase der Elektroden ist die Gasentwicklung jedoch von deutlichen Korrosionsreaktionen begleitet (Kap. V.3). Solche verraten sich einerseits durch eine von der O_2 -Reaktion abweichenden Kinetik (vgl. Diskussion von Abb. 18), andererseits durch eine nach anodischer Polarisation von der Halbleiteroberfläche ausgehenden schwarzen Konvektionsspur. Dieses Korrosionszeichen wird auch an all jenen schon stabilisierten RuS_2 -Elektroden beobachtet, an denen zuvor in hohen Stromdichten Sauerstoff entwickelt wurde (Abb. 20 a).

Ähnliche Zeichnungen auf dem organischen Isolierharz ergeben sich bei in hohen Stromdichten ablaufenden Photoreaktionen mit Jodid oder Bromid als Elektronendonator in Lösung. In diesen Fällen sind die Spuren dunkel- bzw. rötlichbraun gefärbt und lassen sich durch Thiosulfatlösungen ausbleichen. Sie sind somit verursacht durch das jeweilige Halogen, das von der RuS_2 -Oberfläche konvektiv abtransportiert und im Isoliermaterial teilweise absorbiert wird.

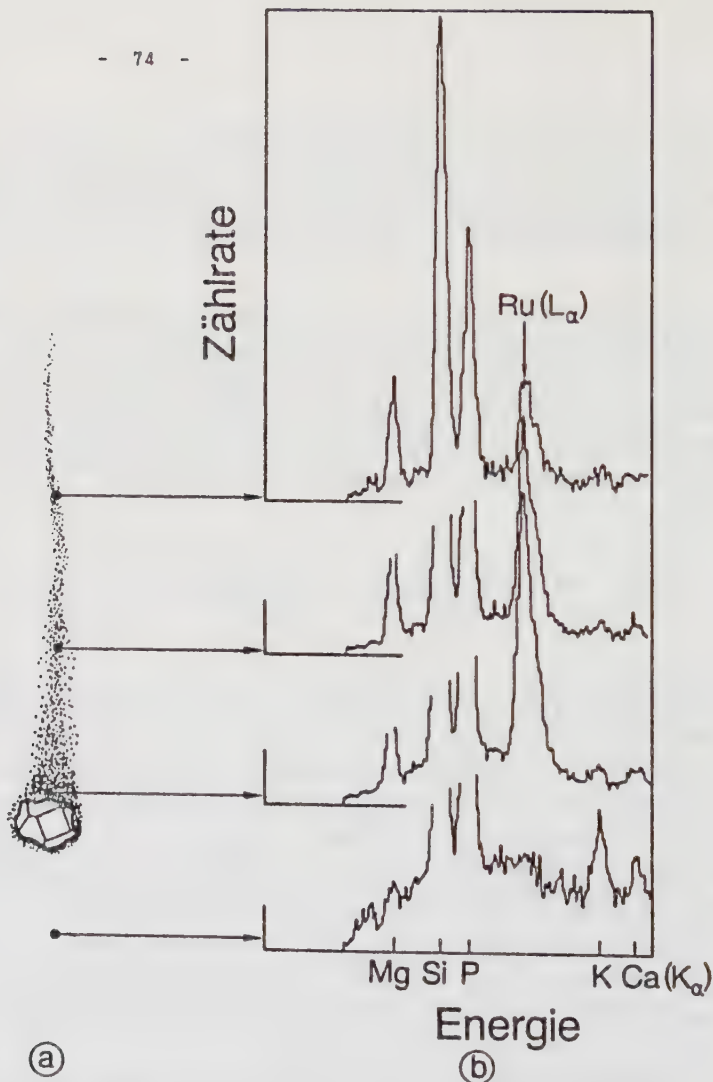


Abb. 20: a) Konvektionsspur um einen RuS₂-Kristall nach 30 min. O₂-Entwicklung bei 1.8 V (mittlere Photostromdichte: 60 mA/cm²). Die schwarze Verbindung schlägt sich auf dem organischen Isoliermaterial nieder (vgl. Probenmontierung, Abb. 16); b) Röntgenfluoreszenzanalyse der Elementverteilung an vier unterschiedlichen Punkten des umgebenden Isolierharzes. Die Konvektionsspur wird durch eine Ru-Verbindung verursacht. Das entsprechende Signal konnte eindeutig als Ru L_α-Emission (im Gegensatz zu Cl K_α) identifiziert werden.

Abb. 20 b zeigt jedoch, daß die Konvektionsspur nach O_2 -Entwicklung auf eine Ru-haltige Verbindung zurückgeht, deren Konzentration mit zunehmendem Abstand von der Kristallposition abnimmt. Auf dem ursprünglichen Isolierharz selbst kann kein Ru detektiert werden. Die fragliche Verbindung, in der kein Schwefel nachweisbar ist (vgl. Analyse von RuS_2 ; Abb. 3) muß offensichtlich mit dem Transport einer unter den experimentellen Bedingungen flüchtigen Ru-Spezies zusammenhängen. Für einen solchen Zersetzungsmechanismus spricht gleichfalls die Tatsache, daß an den RuS_2 -Elektroden selbst auch unter offensichtlich korrosiven Bedingungen keinerlei Passivierungserscheinungen beobachtet werden, wie z.B. für den Fall einer Oxidbedeckung zu erwarten wäre [122].

Stabil in wäßriger Lösung niederen pH-Wertes sind die Komplexionen RuO_4^- (grüne Farbe), $Ru(H_2O)_6^{3+}$ (gelb) und $Ru(H_2O)_6^{2+}$ [116], neben elementarem Ruthen das feste Oxid RuO_2 mit seinen abgeleiteten hydratisierten Modifikationen [123] sowie molekulares RuO_4 (gelber Feststoff, Smp. $25.5^\circ C$) [116].

Die beiden Hexaquo-Kationen besitzen beim thermodynamischen Potential der Sauerstoffentwicklung reduzierende Eigenschaften ($^\circ E_{red}(Ru^{2+/3+}, 0.1 N HClO_4) = - 0.11 V$; $^\circ E_{red}(Ru^{3+/4+}, 0.1 N HClO_4) = + 0.49 V$ [41]) und sind kaum als primäre anodische Korrosionsprodukte von RuS_2 zu erwarten.

Die tiefgrüne Farbe des RuO_4^- entsteht z.B. bei anodischer Polarisation von $RuTe_2$ (vgl. Abschnitt VIII). In diesem Fall wird jedoch keine Abb. 20 a vergleichbare Veränderung der Oberfläche des Isoliermaterials beobachtet.

Rutheniumtetroxid ist in Wasser schwach löslich [124] und reagiert unter reduktiver Zersetzung mit den meisten organischen Lösungsmitteln [124]. Die oxidierende Wirkung ist dabei noch wesentlich stärker als die des homologen OsO_4 (ein starkes Augengift), das zum Anfärben organischer Präparate eingesetzt wird [125]. Die Kontrastwirkung beruht dabei auf der Bildung eines schwarzen Oxids.

Es läßt sich schließen, daß bei der anodischen Photoreaktion von RuS_2 mit Wasser neben der Sauerstoffentwicklung eine korrosive Nebenreaktion beobachtet wird. Molekulares RuO_4 löst sich dabei von der Grenzfläche und wird durch Konvektion abtransportiert. Im Kontakt zum organischen Isoliermaterial, welches den RuS_2 -Kristall umgibt, wird es zu schwarzem RuO_2 reduziert (Abb. 20 a).

Eine Nebenreaktion zu RuO_4 wird ebenfalls als Ursache für die Degradation von RuO_2 -Anoden in technischen Wasserelektrolyseeinrichtungen diskutiert [126,127].

Die Bildung einer metallischen [123] Phase wie RuO_2 steht zudem im Einklang mit der Beobachtung, daß Aufladungseffekte der Meßprobe während der Röntgenfluoreszenzanalyse nur außerhalb des Bereichs der Ru-haltigen Spur auftreten (vgl. unterschiedlicher Rauschpegel der Messungen in Abb. 20 b).

Während der anodischen Korrosion von RuS_2 werden auch die Disulfid-Gruppen mit in die Reaktion einbezogen werden. Entsprechend der Oberflächenanalyse durch ESCA [128] sowie in Analogie zum Verhalten anderer Übergangsmetall-dichalkogenide (vgl. z.B. Kap. VIII), ist die anodische Bildung von Sulfat am wahrscheinlichsten.

Dies konnte durch ein einfaches qualitatives Experiment bestätigt werden: während der O_2 -Entwicklung aus 1 N HClO_4 wurde der Verlauf des Photostroms mit der Zeit aufgezeichnet. Ähnlich wie in Abb. 17 c war $i = \text{konstant}$. Nach Zusatz von etwas $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ zur Lösung sank der Photostrom deutlich ab (innerhalb von ca. 5 min. auf 50% des ursprünglichen Wertes). Dies steht in Einklang mit der Annahme einer Elektrodenpassivierung durch BaSO_4 (Sulfat als anodisches Korrosionsprodukt). Die (ohne Ba^{2+} -Zusatz) innerhalb von 14 Stunden gebildete Menge an SO_4^{2-} war jedoch für eine quantitative Bestimmung durch Ionenchromatographie nicht ausreichend.

V.4.3: Abschätzung der Korrosionsrate

In die anodische Reaktion an RuS_2 ist Wasser miteinbezogen. Überwiegendes Produkt ist O_2 , als Nebenreaktion tritt Korrosion ein. Eine Abschätzung der relativen Reaktionsraten über die Differenz von anodisch geflossener Ladung und dem Volumen an gebildetem Sauerstoff ergibt sich ein Korrosionsanteil von unter 10% ($U = 1.65 \text{ V}$, vgl. Kap. VIII).

Genauere Werte ließen sich durch mikroskopische Analyse der Halbleiteroberfläche vor und nach längerer Polarisationsdauer erhalten (Abb. 21):



Abb. 21: Kristallflächen vor (a) und nach (b) längerer anodischer O_2 -Entwicklung bei unterschiedlichen Potentialen. Geflossene Ladungsmenge über 1000 C/cm^2 . Die Oberflächenstruktur von RuS_2 bleibt weitgehend erhalten; RuTe_2 (helle Flecken in a) ist nach Polarisierung nicht mehr nachweisbar.

Wertet man die Stufen in Abb. 21 (Abstand $\approx$ Tiefe $\approx 2 \mu\text{m}$) als einzige Korrosionsanzeichen (anisotrope Zersetzung), wobei ansonsten die Struktur der Oberfläche voll erhalten bleibt, so ergibt sich folgende Abschätzung:

Nach Gleichung 25 (S. 109) entspricht die anodische Korrosion von RuS_2 einem 16-Elektronenprozeß, also wird die Ladungsmenge $Q = 2 \mu\text{m} \cdot \rho/M \cdot 16 F = 11.6 \text{ C/cm}^2$ zum Auflösen einer $2 \mu\text{m}$ dicken Schicht von RuS_2 ($\rho = 6.22 \text{ g/cm}^3$ [36], $M = 165 \text{ g/mol}$) benötigt. Dies entspricht etwa 1% der insgesamt geflossenen anodischen Ladung (überwiegend O_2 -Entwicklung aus H_2SO_4).

Aus der zum Aufbau einer Korrosionsspur wie in Abb. 20 nötigen Zeit läßt sich abschätzen, daß der Anteil von Korrosion mit zunehmender Stromdichte ansteigt (ähnlich zu RuO_2 -Anoden [105]). Dies wird ebenfalls von H. Ezzaouia et al. [129] beschrieben (1300 C/cm^2 , 10 mA/cm^2 , 1.65 V/NHE : intakte Oberfläche; 720 C/cm^2 , 40 mA/cm^2 , 2.15 V/NHE : mikroskopische Ätzkrater).

Bei mäßigen Polarisationsbedingungen erscheint somit eine Elektrodenstabilität gegen O_2 -Entwicklung von über 99% erreichbar.

V.5: Zum Potentialgewinn an RuS_2 -Photoelektroden

im Vergleich zur Sauerstoffentwicklung an RuO_2

Das thermodynamische Potential der O_2 -Entwicklung aus Wasser ist (bei $\text{pH} = 0$) $^\circ E_{\text{red}} = + 1.23 \text{ V}$ [41]. Dementsprechend steigt an katalytisch aktiven Metallelektroden die Stromdichte der O_2 -Entwicklung für $U > 1.23 \text{ V/NHE}$ steil an.

An RuS_2 -Elektroden setzt der anodische Strom unter Belichtung schon bei negativeren Potentialwerten ein (vgl. Abb. 17 b,c). In der Potentialdifferenz ΔU , bei der eine Photoreaktion mit gleicher Stromdichte i abläuft im Vergleich zu einer Metallelektrode im Dunkeln, manifestiert sich die Tatsache einer Energieumwandlung.

Das Produkt $\Delta U \cdot i$, dividiert durch die pro Flächeneinheit einfallende, über alle Photonenenergien integrierte, Lichtleistung P heißt Wirkungsgrad η einer Halbleiterelektrode [130]:

$$\eta = - \frac{\Delta U \cdot i}{\int P_{\nu} d\nu} \quad (18)$$

In Abb. 22 ist die Strom-Spannungskurve an RuS_2 unter intensiver Belichtung zusammen mit den Stromdichten an RuO_2 -Elektroden aufgetragen:

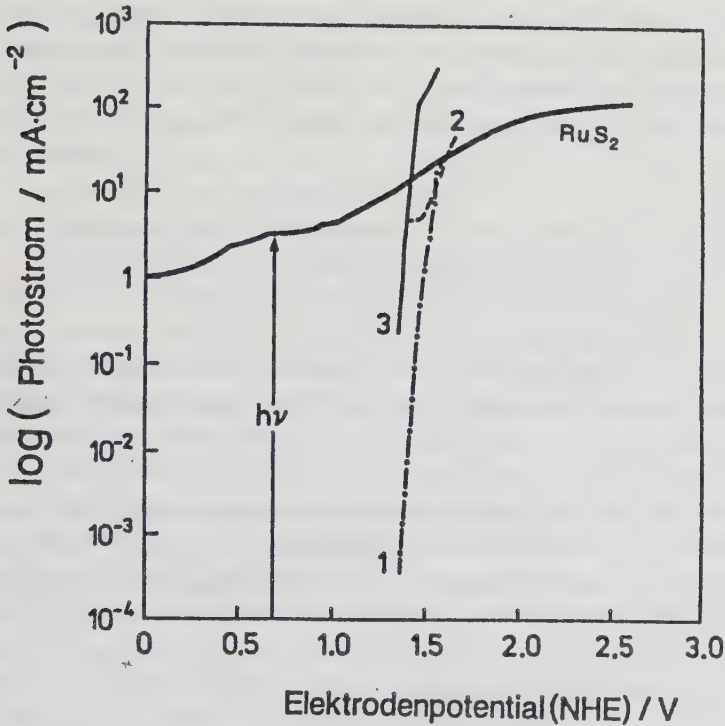


Abb. 22: Maximaler Photostrom an Tellur-gezogenem RuS_2 während eines Potentialdurchlaufs in anodischer Richtung (20 mV/sec); 1 N H_2SO_4 ; W-Halogen (ca. 0.89 W/cm^2). Halblogarithmische Auftragung gegen das Elektrodenpotential („Tafel-Plot“) im Vergleich zur Stromdichte an RuO_2 -Elektroden (Kurven 1 [105], 2 [131], 3 [132]).

Wie aus Abb. 22 ersichtlich, werden an einzelnen RuS_2 -Elektroden Photostromdichten von 1 mA/cm^2 bereits im Potentialbereich der Normalwasserstoffelektrode erreicht, in einem Gebiet also, in dem an einem Halbleiter von ca. 1.2 eV Bandlücke aus thermodynamischen Gründen keine O_2 -Entwicklung möglich ist. Tatsächlich zeigt der Photostrom starkes Transientenverhalten (vgl. Abb. 17 c).

Bei 1 V/NHE wird die Steigung der Tafel-Geraden höher. Dies ist das Potentialgebiet sichtbarer und gaschromatographisch nachgewiesener O_2 -Entwicklung. Der Potentialgewinn ΔU durch Belichtung von RuS_2 hängt von der Höhe der Stromdichte ab. Er beträgt z.B. für $i = 5 \text{ mA/cm}^2$: $\Delta U = -0.35 \text{ V}$ im Vergleich zu Elektroden aus reinem RuO_2 (Kurve 3 [132]), bis $\Delta U = -0.5 \text{ V}$ relativ zu stabileren RuO_2 -Filmen auf TiO_2 -Basis, wie sie in technischen Elektrolyseeinrichtungen Anwendung finden (Kurve 1 [105]). Die mit diesen Werten nach Gleichung 18 berechneten Energieumwandlungsraten betragen $\eta = 0.20\%$ bzw. 0.28% .

Erst bei Potentialwerten um $\pm 2 \text{ V/NHE}$ (abhängig von der Qualität der Kristallprobe) erreichen die Photostromwerte der meisten Kristalle (v.a. aus Bi gezogene) einen Sättigungswert. Dieser hängt nur von der eingestrahlten Lichtintensität ab (max. erreichbare Quantenausbeute, vgl. auch Abb. 17 c sowie Abb. 10).

Die für einen Halbleiter von $\sim 1.3 \text{ eV}$ Bandlücke schlechten η -Werte haben ihre Ursache v.a. in zwei Faktoren:

Ist der Dunkelstrom gegenüber I_{ph} zu vernachlässigen, ergibt Gleichung 15 (S. 36) in (18) eingesetzt:

$$\eta = - \frac{\Delta U}{\int P_{\nu} d\nu} \cdot \frac{\Phi e_0}{h\nu} \cdot \int P_{\nu} d\nu = - \Delta U \cdot \Phi \cdot \frac{e_0}{h\nu} \quad (19),$$

der Wirkungsgrad sollte also nicht von der einfallenden Lichtintensität abhängen. Der Wert Φ entspricht einer um kinetische Verluste (an Metallelektroden) korrigierten potentialabhängigen Quantenausbeute und sollte bis auf eventuelle Korrekturen bzgl. des Dunkelstroms identisch zum „Füll-Faktor“ multipliziert mit I_{ph} am Schnittpunkt der Strom-Spannungs-Kurven von belichtetem Halbleiter und der metallischen Vergleichselektrode sein.

Da bei weiterer Erhöhung des Elektrodenpotentials für belichtetes RuS_2 der Stromanstieg vor Erreichen einer photonenflußlimitierten Sättigung deutlich flacher verläuft als derjenige an Metallelektroden, wird man höchste Energieumwandlungsraten bei geringer Einstrahlung auf die Probe erreichen. Durch Optimierung der Volumeneigenschaften des Materials sollte der Fall von lichtintensitätsunabhängiger Energieumwandlung (Gleichung 19) erreicht werden können.

Wie in Kap. X ausführlich diskutiert, dominiert jedoch das Grenzflächenverhalten des RuS_2 -Elektrolyt-Kontaktes in weit größerem Ausmaß die Effizienz von RuS_2 -Photoanoden. Ausbeuten von $\geq 1\%$ erscheinen ohne Beeinflussung der energetischen Position der Oberflächenzustände nicht erreichbar.

V.6: Zum Bild der Quasi-Fermi-Niveaus für Elektronen und Löcher

Das Konzept der Quasi-Fermi-Niveaus [133] beruht auf thermodynamischen Überlegungen. Die Größen p_{EF}^* bzw. n_{EF}^* sind im Falle von Gleichgewichtsprozessen identisch mit der freien Energie der jeweiligen Ladungsträger im Festkörper (p für Löcher, n : Elektronen) und stellen somit die Grenzbedingung dafür dar, ob eine Reaktion aus thermodynamischer Sicht ablaufen kann oder nicht. Bei kinetischer Betrachtung ist bei Gleichgewicht mit dem Redoxelektrolyten ein Quasi-Fermi-Niveau in der Bandmitte derart zu interpretieren, daß Valenz- und Leitungsbandprozesse mit gleicher Reaktionsrate stattfinden und sich somit kompensieren. Auf Nichtgleichgewichtsprozesse (wie z.B. Korrosion) ist das Konzept nicht anwendbar [134].

Bei Diskussion von Elektrodenprozessen anhand von Energiebandschemata wird im Rahmen dieser Arbeit der Verlauf von n_{EF}^* bzw. p_{EF}^* nur qualitativ dargestellt. Dabei wird von folgenden Überlegungen ausgegangen:

1) im thermischen Gleichgewicht (keine Belichtung) fallen n_{EF}^* und p_{EF}^* zusammen. Dies gilt auch unter Belichtung für Elektrodenbereiche

genügenden Abstandes x von der Grenzfläche ($x > \alpha^{-1} + L$), die durch Minoritätsladungsträger (Diffusionslänge L) nicht mehr erreicht werden (α^{-1} = Eindringtiefe des Lichts);

2) unter Stromfluß sind die Niveaus entsprechend den jeweiligen ohmschen Potentialverlusten verbogen (Diffusionsverarmung);

3) im Falle eines isoenergetischen Ladungstransfers an der Grenzfläche erfolgt die Dissipation freier Energie in Lösung, pE_F^* und nE_F^* sind an der Grenzfläche getrennt (analog zum stetigen Diffusionsstrom in pn-Übergängen);

4) im Fall ausschließlicher Oberflächenrekombination hat nur das elektrochemische Potential der Oberflächenzustände physikalische Relevanz. Die Niveaus fallen an der Oberfläche zusammen (Analogie zum Frontkontakt in Schottky-Barrieren);

5) für Majoritätsladungsträger kann bei Übergang von Fall 3) zu 4) eine mittlere Energielage resultieren (vgl. z.B. Abb. 34 b).

VI: POSITION DES FLACHBANDPOTENTIALS VON n-RuS₂

Die Flachbandsituation an einem Halbleiter-Elektrolyt-Kontakt im Dunkeln wird erreicht, wenn innerhalb des Festkörpers sämtliche Raumladungen kompensiert sind und somit das Galvani-Potential innerhalb des Halbleiters vom Rückkontakt bis zur Elektrolyt-Grenzfläche konstant ist [93,94].

Eine Potentialveränderung in negativer Richtung führt bei n-Leitern (Umkehrung der Vorzeichen bei p-Leitung) zur Ausbildung einer Akkumulationsschicht. Majoritätsladungsträger fließen zur Oberfläche und können in großen Stromdichten mit Redoxpaaren in Lösung reagieren (quasi-metallisches Verhalten). In Oberflächennähe z.B. durch Licht erzeugte Minoritätsladungsträger werden durch die vorherrschende Bandverbiegung ins Halbleiterinnere getrieben und tragen i.a. nicht zu einem Photostrom bei (jedoch ergibt sich eine Erhöhung der Quantenausbeute für Fluoreszenzlicht [135]).

Positive Polarisierung äußert sich i.a. in der Ausbildung einer Verarmungsschicht. Diese stellt eine Potentialbarriere dar für Majoritätsladungsträger, worauf die Sperrcharakteristik von Halbleiterdioden beruht. Minoritätsladungsträger wandern, begünstigt durch das aufgebaute elektrische Feld, zur Grenzfläche und bestimmen entscheidend das Halbleiterverhalten bei Belichtung [93].

Sowohl auf der Auswertung des Strom-Spannungs-Verlaufes als auch auf Messungen der differentiellen Doppelschichtkapazität, beruhen die gängigen elektrochemischen Methoden zur Bestimmung des Flachbandpotentials.

VI.1: Abschätzung über den Verlauf der Strom-Spannungs-Kurven

Die Position des Flachbandpotentials U_{FB} von $n\text{-RuS}_2$ sollte sich bei Variation des Elektrodenpotentials in Gegenwart von Redoxpaaren durch einen deutlichen Anstieg des kathodischen Dunkelstroms (Akku-mulation von Elektronen) mit gleichzeitigem Verschwinden von Photoeffekten verraten. Wie aus Abb. 17 c (S. 60) ersichtlich, setzt bei ca. -0.3 V zwar ein kathodischer Strom ein (H_2 -Entwicklung, vgl. Kap. V.4.1), jedoch ist dieser von anodischen Photoeffekten (ca 0.5 mA/cm^2) überlagert. Ohne Kenntnis von U_{FB} ist zunächst keine Entscheidung möglich über die exakte Ursache des beobachteten Photostroms.

Bei einem Potentialdurchlauf in positiver Richtung herrscht ein ausgeprägtes Transientenverhalten der anodischen Photoströme vor (vgl. z.B. Abb. 17 c), bis in der Nähe des thermodynamischen Potentials der O_2 -Entwicklung der Photostrom stark ansteigt (im weiteren „Photostrom-Einsatz“ genannt). Gibt man zu der wäßrigen Lösung einen Elektronendonator zu mit günstigerer Ladungstransferkinetik als Wasser, so verschiebt sich die Strom-Spannungs-Charakteristik entsprechend (Abb.23):

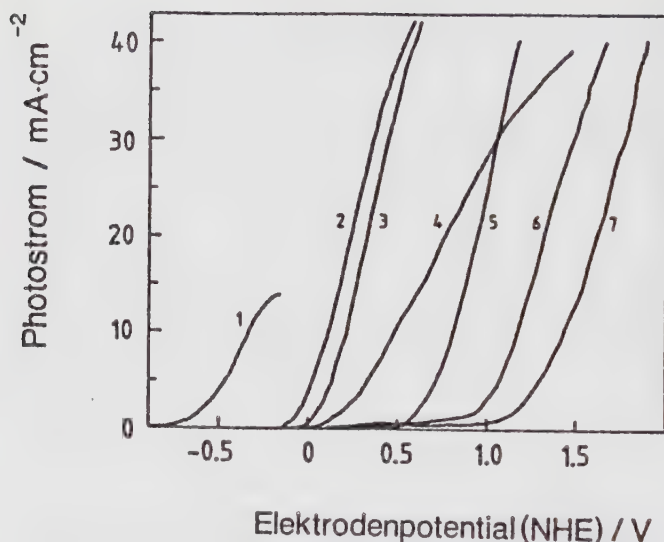


Abb. 23: Einsatz des anodischen Photostroms I_{ph} in Wasser, sowie nach Zugabe verschiedener Elektronendonoren.

Belichtung: W-Halogen ca. 1 W/cm^2 , anodische Sweep-Rate:

10 mV/sec. Elektrolyten: 1: 1 M Na_2S in 1 M NaOH

2: ges. $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ (ca. 1 M) 3: 1 M KJ

4: 1 M FeSO_4 in 1 N H_2SO_4 5: 1 M KBr

6: 1 M KCl 7: 1 N H_2SO_4

Dunkelströme I_d sind nicht gezeichnet ($I_d \ll I_{ph}$)

Zur Abschätzung des Flachbandpotentials U_{FB} ist in Abb. 23 die Photostromkurve 1 (Na_2S in NaOH) besonders interessant. Anodische Photoeffekte ($> 10 \text{ mA/cm}^2$) setzen bei ca. -0.8 V/NHE ein. Zumindest in alkalischer Lösung gilt somit $U_{FB} \leq -0.8 \text{ V}$. Allgemein kann das Flachbandpotential jedoch vom pH-Wert der Lösung abhängen. Dies ist dann der Fall, wenn in der Grenzfläche Hydronium- oder Hydroxid-Ionen spezifisch adsorbiert sind [136]. Da sich die chemischen Potentiale der adsorbierten Ionen mit denjenigen in Lösung im Gleichgewicht befinden müssen, gilt z.B. für TiO_2 [137]: $U_{FB} = U_{FB}(\text{pH}=0) - 0.059 \text{ V} \cdot \text{pH}$.

Analog variiert U_{FB} und damit die gesamte Strom-Spannungs-Charakteristik bei spezifischer Adsorption z.B. von organischen Kationen [138] ($\Delta U_{FB} \approx 1 \text{ V}$).

Die Gegenwart von Redoxpaaren ähnlichen Redoxpotentials, aber unterschiedlicher Auswirkung auf das Helmholtz-Potential bei spezifischer Adsorption (z.B. durch verschiedenes Vorzeichen der Ionenladung), sollte somit die Halbleitereigenschaften (z.B. Einsatz des Photostroms) merklich beeinflussen. Selbst für unterschiedliche pH-Werte und verschiedene Ionenladung (z.B. J^- / Fe^{2+}), entsprechen die Photostromkurven in Abb. 23 jedoch tendenziell der Änderung der Redoxpotentiale des jeweiligen Elektronendonors in Lösung, mit Ausnahme der Reaktionen der Sauerstoff- bzw. Chlor-Bildung.

Trotz des, gegenüber dem Wert der reversiblen Chlor-Elektrode [139] um 0.13 V negativeren Normalpotentials der anodischen Wasserzersetzung, läuft die Sauerstoffentwicklung erst bei merklich höherer Elektrodenpolarisierung in vergleichbaren Stromdichten ab. Hier spiegelt sich die ungünstige Kinetik der Vierelektronenreaktion von Wasser zu O_2 wider (vgl. auch Ref. [129]).

Es ist eine bemerkenswerte Tatsache, daß die Potentialdifferenz zwischen dem Photoströmeinsatz in der Sulfid-Lösung (Kurve 1) relativ zu 1 N H_2SO_4 (7) über 1.8 V beträgt. Zwischen der Oxidation von Jodid (Kurve 3) und der O_2 -Entwicklung ist diese Differenz noch immer über 1.1 V. Dieser Wert bleibt bei Messung in angesäuerter KJ-Lösung praktisch unverändert (Abb. 24).

Beginnend bei ca. -0.3 V/NHE ist während des Potentialdurchlaufs in anodischer Richtung zunächst nur ein Transientenverhalten der Photoströme zu beobachten. Dunkelströme sind gering (schwache H_2 -Entwicklung). Parallel mit dem Einsatz des Photostroms bei ca. +0.1 V/NHE, der bald Sättigung erreicht, steigt der kathodische Dunkelstrom ebenfalls an ($> 10 \text{ mA/cm}^2$), um bis zum thermodynamischen Redoxpotential für J^-/J_3^- wieder abzuklingen. Der Dunkelstrom zeigt in der ansteigenden Flanke Transientenverhalten und wird bei Rotation der Elektrode weitgehend unterdrückt. Er entspricht somit der kathodischen Reduktion von J_2 (bzw. J_3^-), das durch die Photoreaktion gebildet wird (braune „Konvektionsspur“ analog zu Abb. 20 deutlich sichtbar).

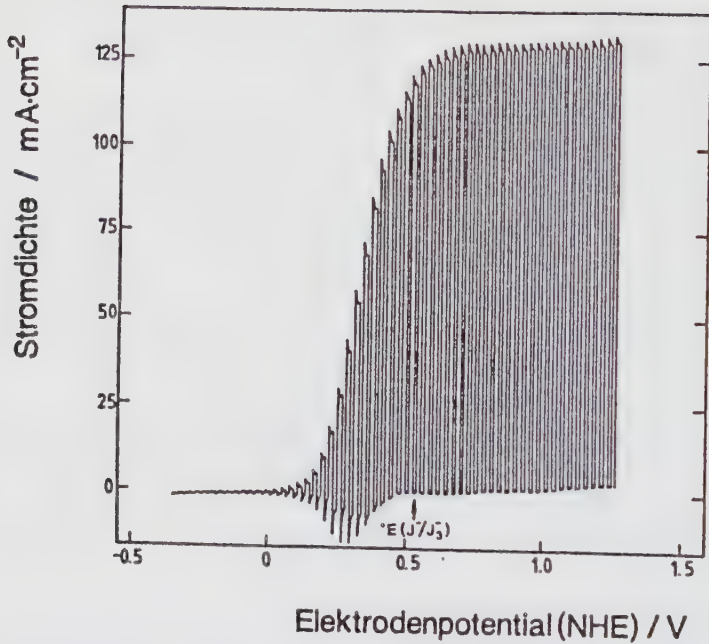


Abb. 24: Strom-Spannungs-Kurve von RuS_2 (aus Bi gezogen)
in $1 \text{ N KJ} / 1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$ unter intermittierender Belichtung
(W-Halogen, ca. 1.8 W/cm^2), anodische Sweep-Rate: 10 mV/sec .

Das Verhalten von RuS_2 in Jodid-Lösung scheint typisch zu sein für das Vorliegen einer Schottky-Barriere [93] (gute Sperr-Charakteristik für Elektrodenpotentiale $U > E_{\text{red}}$). Wegen des raschen Anwachsens des kathodischen Stroms für $U < E_{\text{red}}$ (bei Vorhandensein eines Elektronenakzeptors in Lösung) ist jedoch auf eine geringe effektive Barrierenhöhe $U_s < 300 \text{ mV}$ zu schließen [140]. Der thermisch über, oder mittels Störstellen durch die Barriere anregbare Strom von Majoritätsladungsträgern führt zu hoher Oberflächenrekombination mit lichterzeugten Löchern und begrenzt entscheidend die Photospannung des Kontakts [140].

Analoges Verhalten wie in Abb. 24 wird für Lösungen der Ionen $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, Fe^{2+} , Br^- oder Ce^{3+} beobachtet. In Gegenwart der oxidierenden Spezies werden negativ des jeweiligen Redoxpotentials stets kathodische Dunkelströme beobachtet. Nur die Reaktionen der Cl_2 - bzw. O_2 -Bildung wie z.B. die Oxidation von EDTA erscheinen weniger reversibel.

Das Schottky-Barrieren-analoge Verhalten von RuS_2 ist somit nicht auf ein einzelnes Redoxsystem (wie J^-/J_2) beschränkt, sondern beschreibt offensichtlich in guter Näherung allgemein das photoelektrochemische Verhalten des Halbleiter-Elektrolyt-Kontakts in Gegenwart von reversiblen Redoxpaaren. Insbesondere deutet der kathodische Prozeß, der trotz der Variation des Redoxpotentials in Lösung um über 1 V (zwischen H_2/H^+ und $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$) einheitlich für $U < E_{\text{red}}$ beobachtet wird, auf eine vom Absolutwert des Elektrodenpotentials unabhängige Barrierenhöhe hin.

Dieses Phänomen geht allgemein einher mit der Verschiebung von Bandkanten, z.B. durch Inversion [141], spezifische Adsorption [138], oder Ladungsspeicherung in Oberflächenzuständen („Fermi-Level-Pinning“ [142]). Die Anwendbarkeit des Schottky-Modells an RuS_2 wird v.a. im Zusammenhang mit der Ladungstransferkinetik noch zu diskutieren sein.

VI.2: Abschätzung nach dem Gärtner-Modell

Mit dem bereits im Abschnitt III.1.3 angesprochenen Gärtner-Modell [63] läßt sich ebenfalls im Falle des Vorliegens einer Schottky-Barriere das Flachbandpotential U_{FB} abschätzen. Der Photostromanstieg bei Potentialerhöhung wird dabei zurückgeführt auf eine Vergrößerung der Ausdehnung W der Raumladungszone, wodurch mehr Minoritätsladungsträger durch Migration an die Grenzfläche gelangen. Aus der Schottky-Relation $W^2 \sim U_s$ (vgl. Gleichung 20, S. 89), mit der Barrierenhöhe $U_s = U - U_{\text{FB}}$ (vgl. Kap. VI.3) folgt bei geringer Diffusionslänge L für Minoritätsladungsträger und homogener Lichtabsorption über die Raumladungszone $\alpha^{-1} \gg W$: $I_{\text{ph}} \sim \alpha W$ und $I_{\text{ph}}^2 \sim U_s$. Für hohe Dotierung (W : klein, vgl. Gleichung 20) oder geringer Energie der anregenden Photonen sollte sich somit eine Gerade ergeben für die Auftragung: $I_{\text{ph}}^2 \leftrightarrow U$ mit $I_{\text{ph}}^2 \rightarrow 0$ für $U \rightarrow U_{\text{FB}}$.

In Abb. 24 wird jedoch mit sichtbarem Licht eine deutliche Sättigung des Photostroms in der Nähe von $U = E_{\text{red}}$ erreicht, mit $I_{\text{ph}}^2 \approx \text{konstant}$. Bei geringeren Potentialen ergibt sich ein steiler Abfall von I_{ph}^2 mit U , der die Abszisse bei wenig positiveren Potentialen (abhängig von der Stromdichte) schneidet, als dem Einsatz des Photostroms entspricht. Wie noch zu diskutieren (Kap. VII.3, X), ist der Photostromanstieg in diesem Potentialbereich jedoch nicht durch mangelnde Effektivität der Sammlung von Minoritätsladungsträgern im Festkörper bestimmt, sondern vielmehr durch Veränderung der Ladungstransferkinetik an der Grenzfläche.

Der Vergleich der Eindringtiefe des Lichts $\alpha^{-1} < 330 \text{ \AA}$ (vgl. Kap. III.1.1) mit der Ausdehnung der Raumladungszone $W \approx 330 \text{ \AA}$ (für $N_D \leq 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, vgl. Gl. 20 b) zeigt zudem, daß die Bedingung $\alpha W \ll 1$ im sichtbaren Spektralbereich i.a. nicht erfüllt ist.

Wie erwartet, wird bei Belichtung mit Photonen geringerer Energie ($h\nu \approx E_G$) ein weniger steiler Anstieg des Photostroms beobachtet, jedoch hängen auch hier die Auftragungen $I_{\text{ph}}^2 \leftrightarrow U$ stark vom eingesetzten Redoxelektrolyten ab. Dieses Ergebnis steht in deutlichem Gegensatz zu Beobachtungen von H. Ezzaouia et al. [20], wonach sich im Potentialbereich der O_2 -Entwicklung aus H_2SO_4 nach der beschriebenen Methode ein Flachbandpotential von $U = -0.48 \text{ V/NHE}$ ergibt, in perfekter Übereinstimmung mit Mott-Schottky-Extrapolationen an derselben Elektrode (Messung für $\lambda = 580 \text{ nm}$, vgl. jedoch das abweichende Photostromspektrum, Kap. III.1.3).

VI.3: Mott-Schottky-Auftragungen

Die Messung der Potentialabhängigkeit der Doppelschichtkapazität eines Halbleiter-Elektrolyt-Kontaktes stellt die gängigste Methode zur Bestimmung des Flachbandpotentials dar [93]. Anders als zwischen Flüssigkeiten und/oder Metallen ist die räumliche Ausdehnung W der Doppelschicht an Halbleitern bei Vorliegen einer Verarmungsschicht bestimmt durch eine i.a. geringe ($N < 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) Konzentration unbeweglicher Ladungsträger im Kristallgitter („Donatoren“ der Dichte N_D bei n-Leitern). Durch zweifache Integration über die Poisson-Gleichung ergibt sich für W die „Schottky-Relation“ [91]:

$$W = \left\{ \frac{2\epsilon\epsilon_0}{e_0 N_D} \cdot U_S \right\}^{1/2} \quad (20 \text{ a})$$

mit ϵ = Dielektrizitätskonstante des Halbleiters,
 ϵ_0 = Influenzkonstante im Vakuum,
 e_0 = Elementarladung,
 U_S = Galvani-Potentialabfall über Raumladungszone
 („Barrierenhöhe“).

Die Ausdehnung W der RLZ ist dann durch Gleichung 20 a) korrekt wiedergegeben, wenn:

- 1) die Ladungsträgerkonzentration keinen räumlichen Schwankungen unterliegt (insbesondere keine Oberflächenzustände vorliegen),
- 2) der Beitrag thermisch erzeugter oder injizierter Minoritätsladungsträger gegenüber N_D vernachlässigbar ist (keine Inversionsschicht).

Die Barrierenhöhe U_S ist nicht direkt meßbar, sondern muß vielmehr über Modellvorstellungen abgeschätzt werden. Man geht i.d.R. aus von einer Anordnung in Serie der Raumladungskapazität C_{RLZ} mit derjenigen der Helmholtzschicht C_{HH} und setzt für konstante Ladung Q :

$$U_{HH} = Q / C_{HH} ; \quad U_{RLZ} = Q / C_{RLZ} ; \quad U_{RLZ} + U_{HH} = U ;$$

$$\text{hieraus: } \frac{U_{HH}}{U_{RLZ}} = \frac{C_{RLZ}}{C_{HH}} \quad \text{und: } U_{RLZ} = U \cdot \left(1 + \frac{C_{RLZ}}{C_{HH}} \right)^{-1} .$$

Die Potentialverteilung zwischen C_{RLZ} und C_{HH} ist somit durch die Relativwerte der Kapazitäten gegeben. Typische Werte für C_{HH} entsprechen denjenigen an Metallen und liegen bei $10 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ [143].

Eine grobe Abschätzung der oberen Grenze von C_{RLZ} durch Annahme eines mittleren Abstandes $d \approx 100 \text{ \AA}$ der Raumladung von der Grenzfläche ergibt für RuS_2 einen Wert von $C_{RLZ} = \epsilon \epsilon_0 A/d \approx 1 \text{ \mu F/cm}^2$.

Werte in dieser Größenordnung wurden an einigen RuS_2 -Elektroden höherer Dotierung gemessen. Für genaue Auswertungen der Potentialverteilung zwischen C_{HH} und C_{RLZ} ist somit die oben diskutierte Korrektur anzuwenden.

Für qualitative Betrachtungen kann jedoch meist U_{HH} in guter Näherung als konstant betrachtet werden. U fällt bei Vorliegen einer Schottky-Barriere zum überwiegenden Teil ($> 90\%$ für $C_{RLZ} \leq 1 \text{ \mu F/cm}^2$) über die RLZ ab. Für die Barrierenhöhe U_S folgt somit: $U_S = U_{FB} - U$. Zur Berechnung der Ausdehnung der RLZ muß weiterhin die Dielektrizitätskonstante ϵ bekannt sein. Der Wert ist bisher nicht zugänglich, es kann jedoch eine typische Größe von $\epsilon = 10$ angenommen werden [144]. Für eine Barrierenhöhe von $U_S = 1 \text{ V}$ schätzt sich W somit ab zu:

$$W(U_S=1V) = 332 \text{ \AA} / \{N_D [10^{19} \text{ cm}^{-3}]\}^{1/2} \quad (20 \text{ b}).$$

Eine Dotierung von z.B. 10^{19} cm^{-3} entspricht somit einer Ausdehnung der RLZ von: $W = 332 \text{ \AA}$, für 10^{16} cm^{-3} : $W = 3320 \text{ \AA}$.

Der Verlauf von C_{RLZ} mit U läßt sich somit leicht aus Gl. (20 a) und dem allgemeinen Ausdruck für die Kapazität eines Plattenkondensators $C = \epsilon \epsilon_0 A/d$ berechnen. Setzt man den Plattenabstand d gleich der RLZ-Ausdehnung W , folgt sofort: $C^2 = (\epsilon \epsilon_0 A^2 e_0 N_D) / (2 U_S)$, mit $U_S = U_{FB} - U$. Die korrekte Ableitung [145-148] berücksichtigt zusätzlich die Ladungsdichte im Majoritätsträgerband, es resultiert die um kT/e_0 korrigierte Gleichung 21:

$$C_{RLZ}^{-2} = \frac{2}{e_0 \epsilon \epsilon_0 A^2 N_D} \cdot \{U - U_{FB} - kT/e_0\} \quad (21).$$

Die Auftragung $C_{RLZ}^{-2} \leftrightarrow U$ heißt „Mott-Schottky-Plot“ und sollte eine Gerade ergeben. Deren Schnittpunkt mit der x-Achse entspricht (bis auf $kT/e_0 = 25 \text{ mV}$) dem Flachbandpotential des Halbleiter-Elektrolyt-Kontaktes.

Aus der Steigung der Mott-Schottky-Geraden läßt sich bei bekannter Elektrodenfläche die Dotierung N_D des Halbleiters bestimmen:

$$N_D = \frac{2}{e_0 \epsilon \epsilon_0 A^2} \cdot \frac{dU}{dC_{RLZ}^{-2}} \quad (22 \text{ a})$$

oder, mit $\epsilon = 10$ (s.o.):

$$N_D = 1.41 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3} \cdot \frac{dU [\text{V}]}{dC_{RLZ}^{-2} [\mu\text{F}/\text{cm}^2]^{-2}} \quad (22 \text{ b}).$$

Die Meßwerte sind in den in eckigen Klammern angegebenen Einheiten einzusetzen. Sämtliche in dieser Arbeit angegebenen Donatorendichten sind nach Gleichung 22 b berechnet, wobei als Elektrodenfläche A die mikroskopisch bestimmte geometrische Oberfläche eingesetzt wurde (keine Korrektur bzgl. Rauigkeit).

Im Experiment wurden, um Dunkelströme durch O_2 -Reduktion zu vermeiden, die Kapazitätsmessungen in N_2 -gespülter Lösung durchgeführt (gasdichte Zelle mit gefetteten Schliffteilen).

Bei Durchlaufgeschwindigkeiten des Potentials (potentiostatische Kontrolle) von 3 ... 5 mV/sec war die Hysteresis der Meßkurven (Abhängigkeit der Meßwerte von der Scan-Richtung) geringer als 5%, bezogen auf die Absolutwerte der Elektrodenkapazität. Ggf. wurde das arithmetische Mittel der bei anodischem und kathodischem Sweep gemessenen Kapazität C ausgewertet.

Die Kapazitätskurven für $U = 0 \dots 1 \text{ V/NHE}$ zeigen i.a. einen komplizierten Verlauf. Während mehrere Zwischenmaxima und -Minima durchlaufen werden, bleibt C selbst im Mittel etwa konstant. Nur im Potentialbereich negativ von NHE wird einheitlich ein Anstieg von C beobachtet, der auf eine Verarmungsschicht zurückgeführt werden kann (lineare Mott-Schottky-Auftragung, Abb. 25).

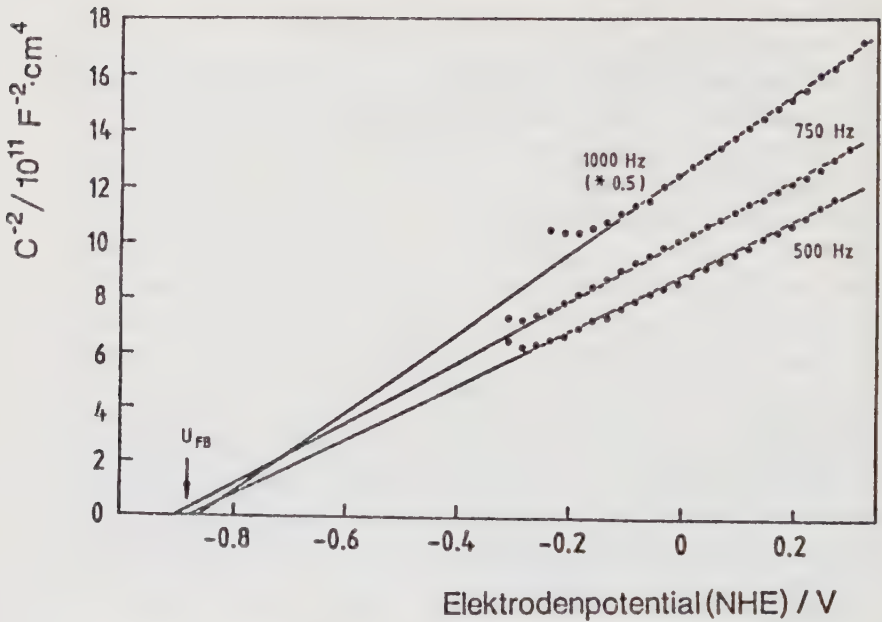


Abb. 25: Mott-Schottky-Auftragung zur Bestimmung des Flachbandpotentials (Photostrom-Spannungs-Charakteristik derselben, aus Te gezogenen RuS_2 -Elektrode: Abb. 22). 1 N H_2SO_4 , N_2 -gespülte Lösung.

Im Extrapolationsbereich war der gemessene Dunkelstrom kleiner als $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, die faradaysche Komponente der Elektrodenimpedanz blieb innerhalb $\pm 8\%$ konstant.

Die Ausdehnung des „Mott-Schottky-Gebietes“ ist zu negativen Potentialen hin durch den Einsatz der H_2 -Entwicklung (bei ca. -0.3 V/NHE) begrenzt. Trotzdem erstreckt sich das Gebiet linearer Abhängigkeit von C^{-2} von U über einen Potentialbereich von ca. 0.5 V . Durch Extrapolation für $C^{-2} \rightarrow 0$ erhält man $U_{FB} + kT/e_0$ (vgl. Gleichung 21) und somit $U_{FB} = -0.86 \text{ V/NHE}$.

Messungen an verschiedenen Elektroden ergeben i.a. abweichende Meßwerte, sowohl für die Steigungen (verknüpft mit N_D) als auch für die extrapolierten Flachbandpotentiale (± 0.4 V). Z.B. beträgt der Wert von Ezzaouia [20]: $U_{FB} = -0.48$ V/NHE.

Das Ausmaß dieser Streuungen ist überraschend hoch. Doch ist z.B. für CdS eine deutliche Abhängigkeit von U_{FB} ($\Delta U_{FB} \approx 300$ mV) von der Kristallorientierung festgestellt worden (unterschiedliche Beiträge von Oberflächendipolen zum Potentialabfall in der Helmholtzschicht [149]). Zum selben Resultat führen i.a. Oberflächen, die elektronische Defekte enthalten [150,151,108]. Die Kapazitätsmessungen von Abb. 25 wurden nicht bei definierter Kristallorientierung, sondern an einer Bruchfläche (besonders hoher Quantenausbeute) durchgeführt (vgl. S.77, Abb. 21 b).

Einkristallmessungen lagen innerhalb der genannten Streubreite von $\Delta U_{FB} = \pm 0.4$ V.

Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wird es sich als gute Näherung herausstellen, von einem mittleren Flachbandpotential der unbelichteten Elektroden bei -1 V/NHE auszugehen. Insbesondere wird gezeigt werden, daß zum Verständnis des Reaktionsverhaltens von RuS_2 die Kenntnis der ungefähren Lage von U_{FB} völlig ausreicht.

Durch Veränderung der Elektrolytzusammensetzung wird i.d.R. ein Einfluß auf U_{FB} beobachtet. So verschieben sich die Kapazitätskurven zunehmend in kathodische Richtung (jeweils ca. 150 - 200 mV) für die Elektrolytreihe: 1) 0.1 mol/l AlCl_3 in 1 N H_2SO_4 ; 2) 1 N HClO_4 ; 3) 1 mol/l H_2SO_4 ; 4) 1 mol/l H_3PO_4 . Interessanterweise zeigte z.B. der Zusatz von 1 N KJ zu 1 N H_2SO_4 keinen signifikanten Einfluß auf U_{FB} . Die spezifische Adsorption von Ionen ist somit nur schwach ausgeprägt, sie äußert sich im Falle der Komplexsäuren nicht in einer Verschiebung des Einsatzes der anodischen O_2 -Entwicklung.

Die Steigungen der Mott-Schottky-Geraden in Abb. 25 hängen deutlich von der Modulationsfrequenz ab. Dieselbe Beobachtung an MoSe_2 konnte

auf unterschiedlich lange Lebensdauern der Majoritätsladungsträger in tieferen Störstellen bzw. Oberflächenzuständen zurückgeführt werden [150]. Entsprechend ergibt sich eine scheinbare Abnahme der nach Gleichung 22 berechneten Donatorendichte N_D mit zunehmender Modulationsfrequenz von $N_D = 5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (1 kHz) bis $N_D = 1.4 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ (500 Hz).

Messungen für $\nu \geq 2 \text{ kHz}$ bzw. $\nu < 300 \text{ Hz}$ ergaben neben stärker abweichenden Steigungen auch andere Schnittpunkte mit der Abszisse.

Der Meßwert von $N_D \approx 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ entspricht nach Gleichung 20 b einer Ausdehnung der Raumladungszone RLZ von $W \approx 105 \text{ \AA}$ ($U_S = 1 \text{ V}$, $\epsilon = 10$). Wegen höherer Eindringtiefe des Lichts $\alpha^{-1} \leq 330 \text{ \AA}$ für $\lambda = 633 \text{ nm}$ (vgl. Abschnitt III.1.1) wird längerwelliges Licht nicht vollständig in der RLZ absorbiert. Der Photostrom dieser Elektrode erreicht bei $U = 2.5 \text{ V/NHE}$ noch keine Sättigung, sondern steigt vielmehr mit U an (vgl. Tafel-Auftragung, Abb. 22). Für $h\nu = 3 \text{ eV}$ (höheres α) konnte jedoch eine Quantenausbeute von $\Phi = 0.6$ bestimmt werden ($U = 2.65 \text{ V/NHE}$, vgl. Kap. III.3.1).

VII: DYNAMIK DES GRENZFLÄCHENVERHALTENS VON RuS_2 TEIL A

VII.1: Zum Unterschied der elektrochemischen Reaktionskinetik

an Metallen und Halbleiterelektroden

Die in den vorangegangenen Abschnitten diskutierten Methoden zur Bestimmung des Flachbandpotentials an RuS_2 führen zu offensichtlich widersprüchlichen Resultaten. Als wenig abhängig von der Zusammensetzung der Lösung erweist sich die durch Kapazitätsmessungen der unbelichteten Elektrode zu $U_{FB} \approx -1 \text{ V/NHE}$ ermittelte Position der Energiebandkanten, während Methoden, die auf der Auswertung des Photostromverhaltens beruhen, scheinbar deutlich positivere Flachbandpotentiale ergeben.

Da das Ausmaß der Potentialverschiebung des Photostromeinsatzes die Größe der Bandlücke übersteigt, sind die Photostrom-Spannungs-Kurven nicht mehr durch die bekannten Modelle für Rekombination von Minoritätsladungsträgern [69,70] an der Grenzfläche [65] bzw. in der Raumladungszone [67,68] bei gleichzeitiger Annahme fixierter Bandkanten zu erklären.

Ein variables Helmholtzpotential wiederum ist das Charakteristikum einer Metall-Elektrolyt-Grenzfläche. Der wesentliche Unterschied v.a. in der Ladungstransferkinetik zu einem typischen Halbleiterkontakt sei im folgenden erörtert.

Die Kinetik von Elektrodenprozessen an Metallen wird normalerweise anhand der Butler-Volmer-Gleichung beschrieben [152]:

$$i = i_0 \cdot \{ \exp[(1-\alpha)ze_0\eta/kT] - \exp[-\alpha ze_0\eta/kT] \} \quad (23),$$

mit η = Überspannung ($\eta = U - E_{\text{red}}$), α = „kathodischer Durchtritts-“ oder „Symmetriefaktor“ ($\alpha = 0 \dots 1$), i_0 = Austauschstromdichte für $\eta = 0$, e_0 = Elementarladung und k = Boltzmann-Konstante.

Die Butler-Volmer-Gleichung - sie ist die Grundgleichung der elektrochemischen Kinetik - ist gültig für durchtrittsbestimmte Ladungstransferreaktionen. Man stellt sich dabei sowohl die Metallelektrode als auch den Elektrolyten vor als homogene Medien absolut festen Potentialwertes. Lediglich die Metall-Elektrolyt-Grenzfläche ist polarisiert, wobei die Potentialdifferenz η die Reaktionsrate nach Gleichung (23) festlegt. Einem Massentransport im Elektrolyten wird ggf. erst nachträglich durch die Einführung von Diffusionspotentialen Rechnung getragen.

Im Gleichgewichtsfall kompensieren sich Hin- und Rückreaktion, deren Rate im wesentlichen durch die Austauschstromdichte i_0 bestimmt ist (der Durchtrittsfaktor α ist für beide Teilreaktionen eines reversiblen Prozesses $\approx 1/2$ [153]).

Für $\eta \gg z e_0 / kT$ ist die elektrochemische Rückreaktion zu vernachlässigen [152], und es gilt für die anodische Teilreaktion die „Tafel-Beziehung“:

$$\ln i = \ln i_0 + \frac{(1-\alpha) z e_0}{kT} \cdot \eta \quad (24)$$

Die erreichte Stromdichte für eine beliebige (durchtrittsbestimmte) Reaktion an Metallen wird somit entscheidend durch die Größen i_0 und η bestimmt.

An in Sperrichtung gepolten Halbleiterelektroden ist i.a. ein völlig anderer Prozeß geschwindigkeitsbestimmend für den Stromfluß. Z.B. liegt an TiO_2 die Valenzbandkante bei so positiven Potentialwerten, daß in Oberflächennähe erzeugte Löcher sofort abreagieren und zur O_2 -Entwicklung beitragen können. Die Triebkraft für den Ladungstransfer ist dabei so groß, daß die Reaktion als irreversibel zu betrachten ist [134]. Die Reaktionsrate wird somit ausschließlich bestimmt durch die Konzentration an Minoritätsladungsträgern in Oberflächennähe.

Diese läßt sich z.B. über das Elektrodenpotential oder durch Einstrahlung von Licht ($h\nu > E_g$) beeinflussen. Solange die Minoritätsladungsträger ohne kinetische Hemmung abreagieren können, bleibt ihre absolute Konzentration in Oberflächennähe i.a. gegenüber der Donatordichte des Halbleiters vernachlässigbar. Sie können somit nicht zum Aufbau einer Raumladung beitragen, und die Potentialverteilung über die Verarmungsschicht bleibt konstant. Der Halbleiter-Elektrolyt-Kontakt verhält sich wie eine Schottky-Barriere (auch dort liegen keine kinetischen Hemmungen für die Abreaktion von Minoritätsladungsträgern vor).

Mit Halbleiterelektroden lassen sich hohe Stromdichten erreichen ($> 1 \text{ A/cm}^2$), die nach Gleichung 24 an einer vergleichbaren Metallelektrode einem $\eta \sim 0.3 \text{ V}$ entsprechen müßten. Da einem idealen Schottky-Kontakt zum Erreichen solcher Stromdichten keine externe Zusatzspannung (entsprechend η) aufgeprägt werden muß, kann man von

einer dem Kontakt eigenen, intern „eingebauten“ Überspannung sprechen [46], die die kinetischen Voraussetzungen für einen ungehemmten Ladungstransfer an der Grenzfläche schafft.

Der Photostrom ist somit nur durch die Rate des Antransports von Löchern bestimmt, und der Potentialsprung in der Helmholtzschicht bleibt von dieser unbeeinflusst. Der Relaxationsprozeß der Minoritätsladungsträger an der Grenzfläche stellt zwar einen Verlustterm in der Energiebilanz dar, er läßt sich jedoch durch Variation des Redoxpotentials in Lösung (bzw. der Austrittsarbeit des Metall-Frontkontaktes) verringern. Es resultiert eine Erhöhung der Photospannung. Allein auf diese Art wird der Energieterm für die Ladungsdurchtrittsreaktion beeinflusst (vgl. η in Butler-Volmer-Gleichung 23). Eine Potentialveränderung am Rückkontakt (externe Spannung) ändert lediglich die Konzentration an Minoritätsladungsträgern (im thermischen Gleichgewicht), also den Entropiefaktor für die Durchtrittsreaktion, nicht deren Energieanteil [94]. Dies ist ein grundlegender Unterschied zwischen inerten Metallelektroden und einem typischen Halbleiter wie TiO_2 . Im Falle der Wasseroxidation an RuS_2 wird sich jedoch zeigen, daß gerade die notwendigen kinetischen Bedingungen für ein typisches Halbleiterverhalten nicht mehr erfüllt sind.

VII.2: Ungünstige Ladungstransferkinetik:

Verschiebung von Bandkanten oder Korrosion

Das Flachbandpotential von n-RuS_2 wurde zu $U_{\text{FB}} \approx -1 \text{ V/NHE}$ abgeschätzt (vgl. Kap. VI.3). Mit den bekannten Festkörpereigenschaften wie Bandlücke und Donatorendichte läßt sich ein Schema aufzeichnen für die energetischen Verhältnisse am Halbleiter-Elektrolyt-Kontakt (Abb. 26 a).

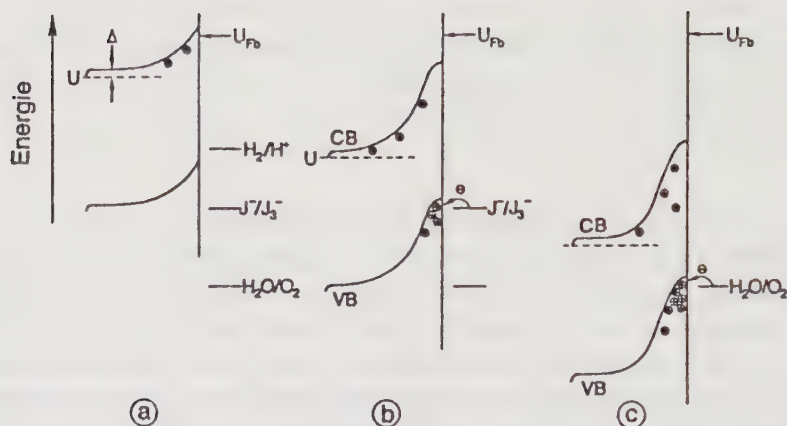


Abb. 26: n-RuS₂-Elektrolyt-Kontakt. Die Größe Δ ist der Abstand Leitungsbandkante - Fermi-Niveau, eingezeichnete Redoxpotentiale entsprechen Normalbedingungen.

a) Situation nahe am Flachbandpotential. RuS₂ verhält sich wie eine Schottky-Barriere (vgl. Kapazitätsmessung, Abb. 25);

b,c) Ausbildung einer Inversionsschicht [141] mit konsequenter Verschiebung der Bandkanten (Diskussion siehe Kap. VII.4).

Bei Erreichen von E_{red} wird Elektroneninjektion ins Valenzband energetisch möglich und begrenzt weitere Anreicherung von Minoritätsladungsträgern. Hypothetischer Fall der J⁻-Oxidation (b) bzw. O₂-Entwicklung (c).

Aus Abb. 26 a ergibt sich sofort, daß eine O₂-Entwicklung an RuS₂ ($E_G = 1.3$ eV) aus energetischen Gründen nicht zu erwarten ist. Die Annahme von festen Bandkanten impliziert, daß Löcher, welche an der Valenzbandkante des Halbleiters abreagieren, nicht in der Lage sein können, ein Redoxpaar zu oxidieren, welches edler ist als Wasserstoff. Es wird klar, daß mit der Abwesenheit eines geeigneten Elektronendonors die entscheidende Bedingung für ein Verhalten ähnlich einer Schottky-Barriere nicht mehr zutrifft, nämlich sofortiger Minoritätsladungsträgertransfer durch die Grenzfläche.

Es stellt sich somit die Frage nach dem Schicksal von in Oberflächennähe angehäuften Löchern. Drei Möglichkeiten hierzu werden im folgenden näher diskutiert werden:

1) Korrosion. Sie spielt, wie bereits in Kap. V.4.3 beschrieben, an RuS_2 eine untergeordnete Rolle. Mögliche Ursachen werden - im Vergleich mit dem Verhalten der Homologen RuSe_2 und RuTe_2 - in Kap. VIII diskutiert;

2) Inversion. Die Annahme von Inversionsschichten erklärt qualitativ die beobachteten Strom-Spannungs-Kurven (vgl. Kap. VII.4). In Einzelproblemen (z.B. Verständnis der katalytischen Eigenschaften von RuS_2 , geringe Höhe der Photospannung) stößt man jedoch auf Widersprüche;

3) Oberflächenzustände sind die Ursache einer Reihe - meist unerwünschter - Erscheinungen an Halbleiterelektroden (z.B. Rekombination, Bandkantenverschiebung). Allerdings erklärt nur die Annahme einer ungewöhnlich hohen Zustandsdichte an der Oberfläche ($\approx 10^{14} \text{ cm}^{-2}$) konsistent das Verhalten von RuS_2 -Photoelektroden (vgl. Kap. X.1.4).

Die Punkte 2) und 3) implizieren den Aufbau potentialabhängiger Helmholtzschichten. Wie noch zu diskutieren, ist hiermit ein Verschieben von Bandkanten des Halbleiters relativ zu den Energieniveaus im Elektrolyten verbunden. Nach der Diskussion in Kap. VII.1 entspricht diese Erscheinung wiederum einer Veränderung der internen Überspannung der Phasengrenze, also einer Beeinflussung der Reaktionskinetik von Redoxprozessen. Es stellt sich somit die Frage - sowohl im Falle der Inversion als auch bei Ladungsspeicherung in Oberflächenzuständen - ob bei Erreichen günstiger Elektronentransferkinetik (also in begrenzten Potentialgebieten) das Schottky-Modell wieder anwendbar ist.

VII.3: Nachweis der Bandkantenverschiebung unter Belichtung

Das Vorliegen von energetisch fixierten Bandkanten müßte sich durch Kapazitätsmessungen nachweisen lassen. Um einen Vergleich der Energetik verschiedener elektrochemischer Reaktionen untereinander zu ermöglichen - insbesondere unter Einbeziehung der Wasseroxidation zu Sauerstoff - wurden die Messungen an belichteten Photoelektroden vorgenommen. Es wurden Kristallproben verwendet, die eine ausgeprägte Photostrom-Sättigung aufwiesen (Abb. 27):

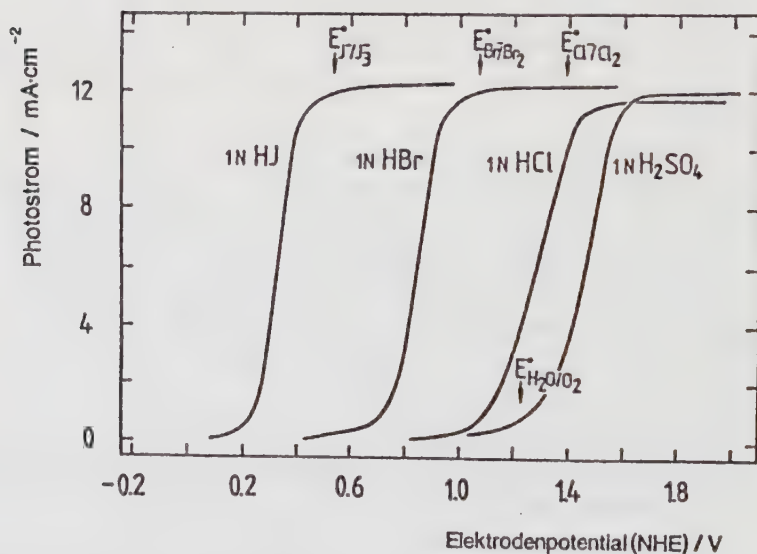


Abb. 27: Photostrom-Spannungs-Kurven an n-RuS₂ (Bi-gezogene Kristallprobe) in Lösungen verschiedener Elektronendonoren. Konstante Belichtung: W-Halogen (ca. 170 mW/cm²). „HJ“ bzw. „HBr“ bedeuten die Lösungen der jeweiligen Kalium-Salze (1 mol/l) in 1 N H₂SO₄.

Wegen der zu vernachlässigenden Lichtabsorption der jeweiligen Lösungen wurden anodisch von E_{red} jeweils vergleichbare Stromdichten von ca. 12 mA/cm² erreicht (linear von der Lichtintensität abhängig, vgl. Abb. 10).

Im Potentialbereich der Photostromsättigung gilt wegen den im Vergleich zu I_{ph} sehr kleinen Dunkelströmen: $i = \text{konstant}$, oder $di/dU = 0$. Die zur Bestimmung der differentiellen Elektrodenkapazität anzuwendende geringe Potentialmodulation ($< 10 \text{ mV}$) verändert somit nicht die Größe der faradayschen Stromdichte der belichteten Elektrode. Für die Auswertung der Impedanzmessung ist im entsprechenden Ersatzschaltbild zwar wegen des Ladungsdurchtritts durch die Grenzfläche ein Widerstand parallel über die Raumladungs- und Helmholtzkapazität einzufügen, dieser nimmt jedoch wegen $R = dU/di$ und $di/dU = 0$ formal einen unendlichen Wert an. Wie von Kelly und Memming dargelegt [154], lassen sich somit die Kapazitätsmessungen auswerten wie „stromlose“ Bestimmungen des Flachbandpotentials im Dunkeln. Die entsprechenden Mott-Schottky-Geraden sind in Abb. 28 aufgetragen:

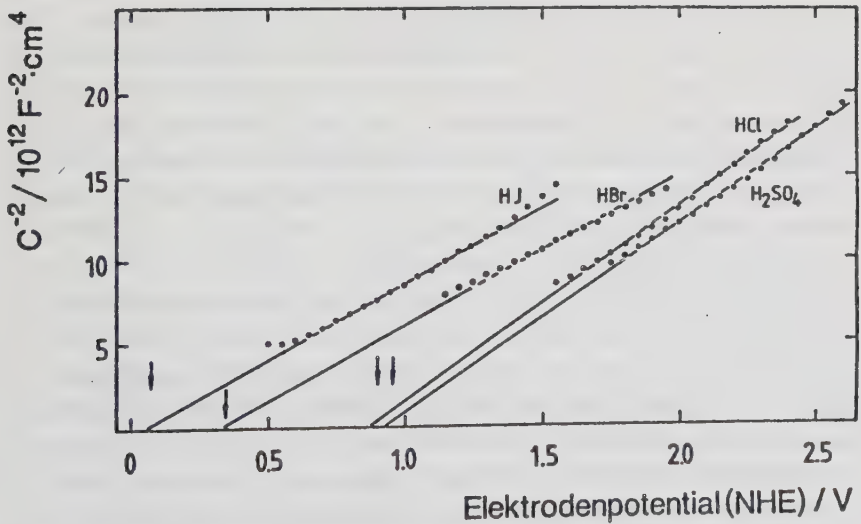


Abb. 28: Mott-Schottky-Auftragungen von an belichteten RuS_2 -Elektroden durchgeführten Kapazitätsmessungen im Potentialbereich der Photostromsättigung. Belichtung und Elektrolyte wie Abb. 27, Meßfrequenz: 3 kHz. Die jeweiligen durch Extrapolation erhaltenen scheinbaren Flachbandpotentiale U_{FB}^* sind durch Pfeile gekennzeichnet.

Über ausgedehnte Potentialbereiche ($\Delta U > E_G/2e_0$) wird ein lineares Mott-Schottky-Verhalten beobachtet. Die durch Extrapolation erhaltenen Schnittpunkte mit der Abszisse („ U_{FB}^* “) sollten (bis auf kT/e_0 , vgl. Gl. 21, S. 90) bei Vorliegen einer Schottky-Barriere das Flachbandpotential des Halbleiter-Elektrolyt-Kontaktes ergeben. Die während Elektrodenbelichtung gemessenen Potentialwerte sind jedoch klar mit dem Redoxpotential des jeweiligen Elektronendonors in Lösung korreliert. In Anlehnung an Ref. [154], in der Flachbandpotentialverschiebungen unter Belichtung auf Einfangen von Elektronen in Oberflächenzuständen an GaAs zurückgeführt werden konnten, sei U_{FB}^* „scheinbares Flachbandpotential unter Belichtung“ genannt.

Bei Messungen der Elektrodenkapazität im Dunkeln waren in Gegenwart von Jodid Mott-Schottky-Auftragungen für Potentialwerte negativ der NHE erhalten worden (vgl. Kap. VI.3), also fernab von E_{red} . Dieses Ergebnis stellt jedoch keinen Widerspruch zu den Messungen an belichteten Elektroden dar, wie im weiteren Verlauf der Arbeit gezeigt wird. U_{FB}^* erfährt dabei die Interpretation eines durch kinetische Faktoren bestimmten Potentialwertes, während das im Dunkeln bei negativeren Potentialen in stromloser Messung erhaltene Flachbandpotential seine Bedeutung behält.

Impedanzmessungen unter Belichtung im Potentialbereich der Photoströmsättigung erweisen sich als mit wesentlich geringeren Problemen behaftet als die erwähnten Dunkelmessungen. Die Streuungen der extrapolierten U_{FB}^* -Werte sind mit $\Delta U_{FB}^* \sim 200$ mV weniger ausgeprägt und qualitativ mit Elektrodeneigenschaften wie Donatorenkonzentration und ohmsche Widerstandsverluste verknüpft. Veränderungen der Modulationsfrequenz (300 ... 3000 Hz) zeigen keinen systematischen - und wenn, nur geringen - Einfluß auf das Meßergebnis.

Die Steigungen der Mott-Schottky-Geraden hängen i.a. stark vom verwendeten Kristall ab und spiegeln nach Gleichung 22 die Donatordichte wider. Diese Aussage sollte auch unter Inversionsbedingungen Gültigkeit behalten, da die Konzentration von Löchern im Valenzband,

die zur energetischen Anpassung der Bandkantenpositionen an die jeweilige Redoxreaktion nötig ist, unter den vorliegenden experimentellen Bedingungen einen stationären Wert darstellt.

Photoerzeugte „überschüssige“ Minoritätsladungsträger tragen bei angepaßter Ladungstransferkinetik direkt zum Photostrom bei. Eine Potentialmodulation unter den Bedingungen einer Photostromsättigung verändert somit ausschließlich die Zahl der ionisierten Donatoren („tiefe Verarmungsschicht“ [91]). Dies steht in Übereinstimmung mit der Beobachtung einer weitgehenden Unabhängigkeit der Steigung der Mott-Schottky-Geraden bei Messungen mit identischer Kristallprobe (direkt verknüpft mit N_D , vgl. Gleichung 22).

Die Ergebnisse von Abb. 28 bestätigen somit die Annahme einer vom Redoxpotential des Elektrolyten abhängigen Verschiebung der Bandkanten. Gegenüber dem in Kap. VI.3 abgeschätzten Flachbandpotential im Dunkeln beträgt diese Verschiebung mindestens 1.5 V, übersteigt also den Wert der Bandlücke von 1.3 eV deutlich.

Während der Photoreaktion ist das Redoxpotential in Oberflächennähe nach der Nernst-Gleichung (17) durch die relativen Aktivitäten der oxidierten und reduzierten Spezies bestimmt, eine Erhöhung der Lichtintensität sollte folglich ebenfalls zu einer anodischen Bandkantenverschiebung beitragen.

Für den Fall der Sauerstoffentwicklung aus H_2SO_4 (Bildung von Gasblasen bei Überschreitung des O_2 -Partialdrucks von 1 atm.), sollten Variationen des reversiblen Redoxpotentials in Oberflächennähe jedoch nicht auftreten (Keimbildungsüberspannung vernachlässigt). In Abb. 29 sind Kapazitätskurven sowie die resultierenden Mott-Schottky-Plots für drei verschiedene Lichtintensitäten (Variation der Photostromdichte um Faktor 250) aufgetragen.

Die aus den Mott-Schottky-Auftragungen extrapolierten U_{FB}^* -Werte sind von der Lichtintensität abhängig und in Abb. 29 jeweils durch Pfeile markiert. Es zeigt sich ein klarer Trend einer zusätzlichen Bandkantenverschiebung um 100 - 200 mV in positive Richtung bei

Steigerung der Lichtintensität um eine Dekade. Dies wurde einheitlich für die beiden geringeren Leuchtdichten an vier Kristallproben unterschiedlicher Dotierung beobachtet (N_D von 0.8 bis $150 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$). Für die jeweils höchste Photostromdichte von etwa 75 mA/cm^2 zeigten sich jedoch z.T. Abweichungen durch Unstetigkeiten in der Kapazitätsmeßkurve (in Abb. 29 weniger ausgeprägt), die auf die Gasentwicklung zurückgeführt werden kann (vgl. auch Abb. 17 c).

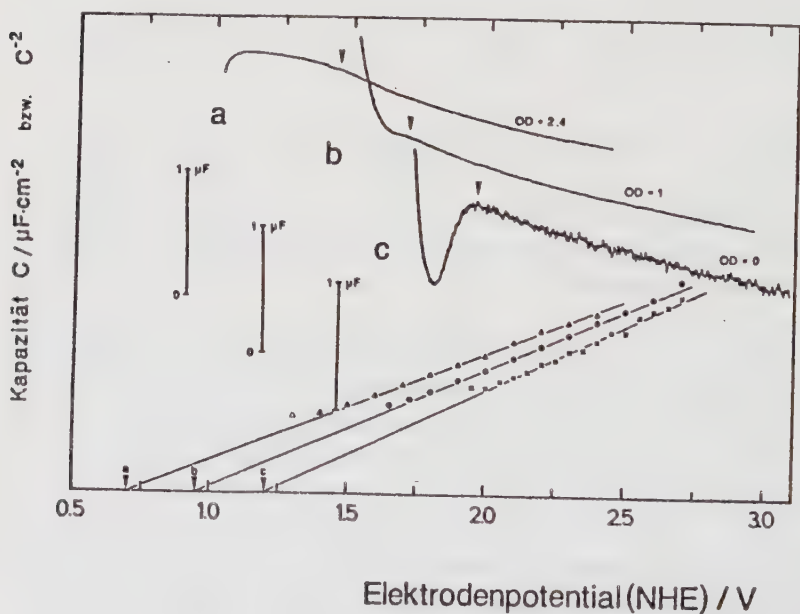


Abb. 29: Elektrodenkapazität und Mott-Schottky-Auftragungen während O_2 -Entwicklung aus $1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$. Drei verschiedene Lichtintensitäten; Ar-Ionenlaser, 514 nm , ca. 0.6 W/cm^2 für $\text{OD} = 0$ (zur Definition der optischen Dichte der Graufilter: vgl. Abb. 10, S. 39). Die Ordinatenwerte der Elektrodenkapazitäten (Modulationsfrequenz: 3 kHz) wurden zur besseren Unterscheidung versetzt aufgezeichnet, nicht jedoch die Abszissenwerte (gemeinsame Potentialskala). Donatorendichte: $N_D = 4.8 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$.

Auch der Verlauf der Elektrodenkapazität C selbst (obere drei Meßkurven) ergibt einen Anhaltspunkt für den Potentialbereich fixierter Bandkanten, in dem also das Modell einer Schottky-Barriere (mit konstantem Helmholtzpotential) auf RuS_2 anwendbar ist. Nach der Mott-Schottky-Gleichung 21 ergibt sich eine Gerade bei Auftragung von C^{-2} gegen das Elektrodenpotential U . Hieraus folgt, daß C als Funktion von U eine Hyperbel darstellt. In Abb. 29 wurde ebenfalls dasjenige Potential durch Pfeile gekennzeichnet, ab dem ein solcher Verlauf von C mit U beobachtet wird. In guter Näherung wird an denselben Punkten in der Strom-Spannungs-Kurve Photostrom-Sättigung erreicht. Die scheinbaren Flachbandpotentiale U_{FB}^* liegen jeweils um ca. 0.7 V in negative Richtung verschoben. Man kann folgern, daß diese Potentialdifferenz einer minimalen Bandverbiegung entspricht, die offensichtlich für effektive Ladungstrennung im Festkörper notwendig ist.

Für $U > U_{\text{FB}}^* + 0.7 \text{ V}$ liegt im Falle der anodischen Wasserzerersetzung das Verhalten einer Schottky-Barriere vor (fixierte Bandkanten), bei weniger positiver Elektrodenpolarisierung ist auf ein variables Helmholtzpotential zu schließen.

Die absolute Photostromdichte während der Messung von Abb. 29 ist linear von der Lichtintensität, also der Konzentration an Minoritätsladungsträgern in Oberflächennähe, anhängig (Photostromsättigung, vgl. auch Kap. III.3.2). Die für höhere Stromdichten beobachtete Verschiebung der Bandkanten scheint nach Abb. 29 dagegen linear mit der optischen Dichte der verwendeten Graufilter korreliert. Offensichtlich ist die Verschiebung in diesem Falle nicht auf einen zu hohen ohmschen Kristall- bzw. Rückkontaktwiderstand zurückzuführen (der Potentialverlust sollte linear von der Stromdichte abhängen), sondern vielmehr auf einen logarithmisch von i abhängigen Prozeß. Gerade dies ist für einen durchtrittskinetisch bestimmten Ladungstransfer zu erwarten (vgl. Gl. 24, S. 96).

VII.4: Erklärung der Strom-Spannungs-Kurven durch die Annahme

einer Inversionsschicht

Ein idealer Halbleiter im thermischen und elektronischen Gleichgewicht mit seiner Umgebung wird sich nur in begrenzten Potentialgebieten wie eine ideal polarisierbare Elektrode verhalten. Bei Erhöhung der Konzentration an Minoritätsladungsträgern (z.B. durch Polarisierung der Elektrode oder Ladungsaustausch mit dem Elektrolyten) wird sich eine Inversionsschicht ausbilden. Durch thermischen Ausgleich werden Minoritätsladungsträger im Valenzband (n-Leiter) angehäuft und tragen zur positiven Raumladung des Halbleiters mit bei. Die Ausdehnung einer Inversionsschicht ist mit $\sim 100 \text{ \AA}$ [64] i.a. deutlich geringer als die einer „normalen“ Raumladungszone, wodurch die relative Potentialverteilung zwischen den beiden Doppelschichten verändert werden kann [141]. Die Lage der Valenzbandkante wird dann bestimmt durch das Fermi-Niveau im Volumen (thermisches Gleichgewicht), bzw. durch die energetische Lage der injizierenden Redoxspezies in Lösung (Abb. 26 b und c).

In Anlehnung an Kautek und Gerischer [141] erklärt sich die Strom-Spannungs-Kurve von RuS_2 im Kontakt mit KJ als Elektrolyten (Abb. 24) durch die Ausbildung einer Inversionsschicht folgendermaßen: beginnend bei negativen Potentialwerten nahe U_{FB} wird kein anodischer Ladungstransfer möglich sein (vgl. Lage der Valenzbandkante in Abb. 26 a). Im Fall einer völlig isolierenden Barriere (die geringfügige H_2 -Entwicklung sei vernachlässigt) baut sich neben der positiven Raumladung durch Ionisation von Donatoren in energetischer Nähe zum Leitungsband zusätzlich eine Raumladung auf durch die Akkumulation von Löchern im Valenzband (thermische Erzeugung bzw. Elektronenextraktion durch Elektrolyt im Dunkeln). Durch Verschiebung der Bandkanten in positiver Richtung (Inversion) wird schließlich eine Situation erreicht, in der Löcher im Valenzband (VB) durch Elektroneninjektion aus dem Elektrolyten überkompensiert werden können. Es resultiert ein anodischer Dunkelstrom, der zusätzlich durch irreversible Elektroneninjektion

ins CB vergrößert werden kann. Die Position der Bandkanten wird sich nicht mehr verschieben, solange die thermische Erzeugungsrate der Minoritätsladungsträger langsamer ist als der mögliche Ladungstransfer an der Grenzfläche. Wiederum liegt die Situation einer scheinbar idealen Schottky-Barriere vor (auch hier wird ein thermisch angeregter Strom in Sperrrichtung beobachtet).

Während Belichtung des Halbleiters wird im Elektrolyten in Grenzschichtnähe die oxidierte Form des Redoxpaares angereichert, welche wiederum Löcher ins VB injizieren kann, sobald die Belichtung unterbrochen wird. Mit der Annahme eines nachfolgenden Rekombinationsprozesses im Halbleiter ist die negativ von E_{red} auftretende kathodische Reduktionswelle im Dunkeln erklärt (Abb. 24).

Es wurde bei der Beschreibung von Abb. 24 erwähnt, daß der qualitative Verlauf der Strom-Spannungs-Kurve bei Austausch des Elektrolyten weitgehend erhalten bleibt. Die Potentialwerte, bei denen die jeweiligen Elektrodenprozesse stattfinden, verschieben sich lediglich um die Differenz der Redoxpotentiale der Lösungen. Auch dies steht in Einklang mit der Annahme einer Inversionsschicht: die Position der Energiebänder wird sich unabhängig von der absoluten Lage des Redoxpotentials stets genau solange verschieben, bis die ab E_{red} überwiegende Elektroneninjektion ins Valenzband die Generationsrate für Löcher im Halbleiter kompensiert (vgl. hypothetischer Fall bei Wasser-oxidation, Abb. 26 c).

Ob kathodische Ströme positiv von U_{FB} tatsächlich durch Lochinjektion ins VB entstehen, oder vielmehr praktisch ausschließlich ein Majoritätsladungsträgertransfer über das Leitungsband stattfindet (wie z.B. bei „Fermi-Level-Pinning“ zu erwarten [142]), wäre z.B. durch Lumineszenzmessungen [135] zu entscheiden.

Die an anderen Elektroden beobachteten Quantenausbeuten sind jedoch gering ($\approx 0.2\%$ [155]), und der Spektrenverlauf bei solchen Experimenten spricht für die Möglichkeit des Ladungstransfers über Oberflächenzustände. Weiterhin wird nennenswerte Lumineszenz nur bei kathodischer Polarisation ($U < U_{\text{FB}}$) beobachtet, also für den Fall einer Akkumulationsschicht [135]. An RuS_2 wurden vergleichbare Messungen bisher nicht durchgeführt.

Im folgenden werden aus photoelektrochemischer Sicht Indizien angeführt werden, die auf eine dominierende Rolle von Oberflächenzuständen beim Einfangen von photoerzeugten Minoritätsladungsträgern an der Halbleiteroberfläche hindeuten. Auch der Vergleich des Verhaltens von p- und n-leitenden Kristallproben spricht für diese Hypothese (vgl. Kap. X.1.4). Zuvor sei jedoch die bemerkenswerte Stabilität v.a. des untersuchten RuS_2 gegen elektrochemische Korrosionsreaktionen diskutiert.

VIII: ZUR PHOTOELEKTROCHEMISCHEN STABILITÄT

DER RUTHENIUMDICHALKOGENIDE

Ein thermodynamisches Konzept für die Stabilität von Halbleiterelektroden gegen elektrochemische Korrosion wurde von Gerischer [156, 157] sowie Bard und Wrighton [158] entwickelt. Aus der Differenz der freien Enthalpiewerte des Halbleiterkristalls zu möglichen Korrosionsprodukten werden dabei elektrochemische Standardpotentialwerte $^{\circ}E_D$ berechnet. Die Abhängigkeit der Stabilität vom pH-Wert der Lösung kann besonders anschaulich dargestellt werden durch die Berechnung [159,160] von „Pourbaix-Diagrammen“ [161].

Die thermodynamischen Zersetzungspotentiale sind formal zu behandeln wie Redoxpotentiale in Lösung, d.h. nur falls $^{\circ}E_D$ für eine beliebige anodische oder kathodische Zersetzungsreaktion des Festkörpers außerhalb der Energielücke liegt, kann die entsprechende Korrosionsreaktion aus thermodynamischen Gründen nicht stattfinden (Ausnahme: exzessive Elektrodenpolarisierung [94]).

Eine kinetische Elektrodenstabilisierung ist jedoch dann möglich, wenn eine nicht korrosive Konkurrenzreaktion schneller abläuft als die Zersetzung. Dies kann i.d.R. durch die Verwendung eines edleren (kathodische Korrosion) bzw. unedleren Redoxpaars (anodischer Fall) erreicht werden [158].

Für potentielle Photoanoden sind die $^{\circ}E_D$ -Werte für anodische Korrosion von besonderer Bedeutung. In Einklang mit Oberflächenanalysen an RuX_2 -Kristallen ($X = S, Se, Te$) durch ESCA [128] ist anodische Zersetzung zu folgenden Reaktionsprodukten wahrscheinlich: RuO_2 , RuO_4^- , RuO_4 , XO_3^{2-} , XO_4^{2-} .

Die Standardenthalpiewerte ($T = 298\text{ K}$) $^{\circ}G$ der kristallinen Verbindungen bzw. Normalpotentiale der Ionen in Lösung wurden aus Tabellenwerken [162,163,41] entnommen. Da sich für die Bildung der Tetroxo-Komplexanionen die negativsten E_D -Werte (im Vergleich zu XO_3^{2-}) ergeben, sei der elektrochemische Korrosionsweg nach Gl. (25) als der für $^{\circ}E_D$ bestimmende betrachtet ($X = S, Se, Te$):



Die thermodynamischen Daten für RuO_4^- (Hauptprodukt der $RuTe_2$ -Korrosion, vgl. S. 112) waren nicht zugänglich. Wegen der allgemein stark exergonischen Oxidation der Dichalkogenid-Gruppierungen sollten sich jedoch relativ zu den nach Gleichung (25) berechneten $^{\circ}E_D$ -Werten nur geringfügige Korrekturen ergeben. Die Bildungsenthalpie von molekularem RuO_4 ist dabei weniger negativ als diejenige von RuO_2 .

Die anodischen Standard-Zersetzungsopotientiale $^{\circ}E_D$ ergeben sich [157] aus:

$$^{\circ}E_D = + \frac{\Delta^{\circ}G}{zF} \quad (26)$$

mit z = Zahl der transferierten Ladungsträger ($z = 16$ nach Gl. 25) und F = Faradaykonstante.

Für relativ zu den Ausgangssubstanzen exergonische Korrosionsprodukte ergeben sich somit (wegen $\Delta^{\circ}G < 0$) Standardpotentiale für anodische Zersetzung negativ der Normalwasserstoffelektrode.

Die für die Reaktionen (25) nach Gleichung (26) ermittelten thermodynamischen Stabilitätsgrenzen der Rutheniumdichalkogenide sind:

$$^{\circ}E_D(\text{RuS}_2) = -0.29 \text{ V/NHE}; \quad ^{\circ}E_D(\text{RuSe}_2) \approx -0.64 \text{ V/NHE};$$

$$^{\circ}E_D(\text{RuTe}_2) = -0.51 \text{ V/NHE}.$$

Für RuSe_2 wurde dabei die nicht tabellierte [162] Bildungsentropie aus den Elementen durch das arithmetische Mittel der RuS_2 - bzw. RuTe_2 -Kristallgitterwerte ersetzt.

Trotz höherer Reaktionsenthalpien für die Sulfat-Bildung (relativ zum Tellurat) erweist sich RuS_2 als thermodynamisch etwas stabiler als RuTe_2 . Dies ist auf die höhere Gitterenergie des Disulfids [24,162] zurückzuführen.

Mit $U_{FB}(\text{RuS}_2) \approx -1 \text{ V/NHE}$ und $^{\circ}E_D = -0.29 \text{ V/NHE}$ liegt das anodische Zersetzungspotential für RuS_2 in der Energielücke der Verbindung. Ein solches Ergebnis ist typisch für zahlreiche thermodynamisch instabile Halbleiterelektroden [8]. Die Tatsache, daß an RuS_2 trotzdem die O_2 -Entwicklung die Korrosionsrate bei weitem überwiegt, muß offensichtlich auf einer kinetischen Korrosionshemmung des Mehrelektronenprozesses (vgl. Gleichung 25) beruhen.

Wie RuS_2 ist auch RuSe_2 gegen anodische Sauerstoffentwicklung aus wäßrigen Elektrolyten thermodynamisch instabil. Im Gegensatz zu RuS_2 sind jedoch an RuSe_2 und RuTe_2 -Elektroden deutliche Zersetzungsreaktionen zu erkennen (Abb. 30).

Die Kurven wurden nach jeweils mindestens 10 Strom-Spannungs-Zyklen aufgezeichnet. An beiden Materialien finden offensichtlich stark irreversible elektrochemische Prozesse statt. Das Integral über anodische und kathodische Ströme ist im gewählten Potentialbereich etwa ausgeglichen, weswegen sich die jeweiligen Elektrodenoberflächen scheinbar nicht mit der Zeit verändern.

Im negativen Potentialbereich ($U < -0.5 \text{ V/MSE} = -0.15 \text{ V/NHE}$) scheinen die Elektroden völlig stabil zu sein; 20 min. H_2 -Entwicklung bleibt ohne signifikanten Einfluß auf den anschließenden anodischen Potentialdurchlauf.

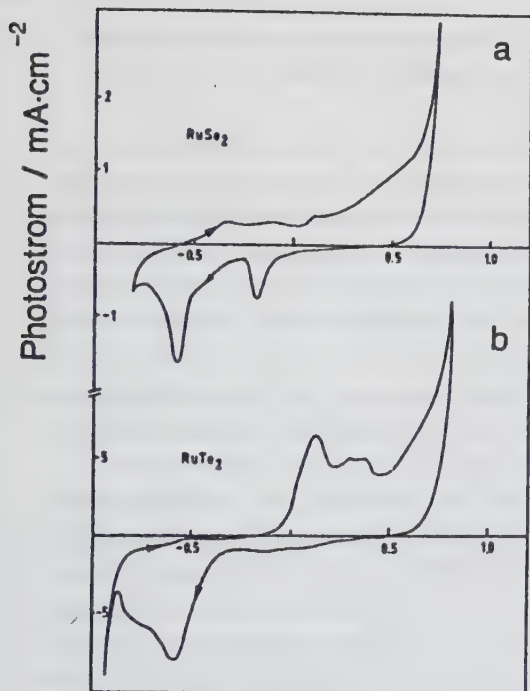


Abb. 30: Zyklovoltammogramme an einkristallinem RuSe₂ (a) bzw. RuTe₂ (b). Lösung: 1 N H₂SO₄; Scan-Rate: 50 mV/sec; Referenzelektrode: Hg₂SO₄ („MSE“, E_{red} = +0.65 V/NHE).

Beide Elektroden zeigen neben O₂-Entwicklung korrosive Nebenreaktionen.

Elektrodenpotential(MSE) / V

Unter stabilen Bedingungen werden an beiden Elektroden Photoeffekte bis ca. 100 µA/cm² beobachtet (weißes Licht, ca. 1 W/cm²). Das Vorzeichen der Photoströme entspricht dabei demjenigen des Dunkelstroms, ein Hinweis auf Photoleitung. Es kann nicht ausgeschlossen werden, daß diese Erscheinung auf der kathodischen Bildung von elementarem Se bzw. Te beruht. Beide Elemente sind Photoleiter [164].

Für $U > 0$ V/MSE (= +0.65 V/NHE) setzen anodische Ströme ein, die beim Festhalten des Elektrodenpotentials i.a. nicht auf $i = 0$ abklingen. Die anodischen Stromdichten an RuTe₂ sind dabei um etwa eine Größenordnung höher als diejenigen an RuSe₂ (vgl. unterschiedliche Skala in Abb. 30).

Bei höheren positiven Potentialen wird an beiden Elektroden offenbar mit geringer Überspannung Sauerstoff entwickelt (vgl. steiler Stromanstieg bei ~ 0.7 V/MSE ≈ 1.35 V/NHE, begleitet von sichtbarer Gasentwicklung).

An RuSe_2 wird dabei zusätzlich das Ablösen einer feinen Spur einer sich in H_2SO_4 lösenden, grün gefärbten Verbindung beobachtet. Der Anteil dieser offensichtlichen Korrosionsreaktion am gesamten anodischen Ladungsumsatz ist an RuTe_2 deutlich höher. Hier sinken tiefgrün bis schwarz gefärbte Schlieren zu Boden, während sich nur wenige Gasblasen an der sofort schwarz werdenden Elektrodenoberfläche entwickeln.

Da das farbige Korrosionsprodukt bei beiden RuX_2 -Verbindungen auftritt, muß es einer Ru-Spezies entsprechen. Aus der Diskussion in Kap. V.4.2 ergibt sich, daß sehr wahrscheinlich das Perruthenat-Anion, RuO_4^- , gebildet wird. Die Lösung entfärbt sich im Laufe einiger Tage unter Ausfällung eines schwarzen Festkörpers (vermutlich RuO_2).

Das Verhältnis von entstehenden Korrosionsprodukten zu anodischer Sauerstoffentwicklung sollte ein Maß darstellen für die kinetische Stabilität der jeweiligen Elektroden. Zur Abschätzung dieser Größe wurde eine photoelektrochemische Zelle wie in Abb. 15 verwendet, jedoch mit einer angesetzten graduierten Pipette anstatt des mittleren Halses zum Einführen von Hilfselektroden. Die Flüssigkeitssäule wurde durch Absaugen von Luft auf eine Pipettenmarkierung eingestellt und anschließend der Volumenzuwachs des Gasraums in Abhängigkeit von der geflossenen Ladungsmenge registriert. Die Lösung ($1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$) war luft-gesättigt und die Gegenelektrode seitlich so plaziert, daß H_2 -Blasen nicht in die Pipette gelangen konnten. Das anodisch entwickelte Gas wurde analytisch nicht charakterisiert. Da gasförmige Selen- bzw. Tellur-Sauerstoff-Verbindungen nicht bekannt sind, sei jedoch von einer O_2 -Entwicklung ausgegangen (O_2 -Nachweis an RuS_2 : vgl. Kap. V.4.1).

An RuTe_2 wurden bei $U = 1.0$ V/MSE (1.65 V/NHE) 0.1 cm^3 Sauerstoff entwickelt. Eine beträchtliche Zersetzung des Festkörpers war durch die leicht erkennbare Oberflächenveränderung (schwarz, Ätzgruben, vorher glatte Oberfläche mit metallischem Glanz) sowie die tiefgrüne

Verfärbung der Lösung offensichtlich. Die während der Reaktion geflossene Ladungsmenge betrug ca. 14 C.

Aus den bekannten Faradayschen Gesetzen und der allgemeinen Gasgleichung berechnet sich die Ausbeute an O_2 bezogen auf den Ladungsumsatz zu $11(\pm 5)\%$.

Für $RuSe_2$ ergab das analoge Experiment ($U = 1$ V/MSE) eine O_2 -Ausbeute von $78(\pm 5)\%$. Die Fehlergrenzen beruhen auf der geschätzten Ablesegenauigkeit der Meßpipette. Diffusionsprozesse in Lösung oder rein chemische Zersetzung der Oxidationsprodukte (RuO_4^- , s.o.) dürften jedoch während der mehrstündigen Experimente zu einer größeren Fehlergrenze beitragen. Zudem hängen die relativen Reaktionsraten vom angelegten Elektrodenpotential ab. Dies folgt auch aus der Tatsache, daß anodische Ströme vor dem thermodynamischen Potential der O_2 -Entwicklung nicht völlig abklingen (100% Korrosion).

An RuS_2 entspricht der überwiegende Teil des Ladungsumsatzes unter Belichtung der direkten Oxidation von Wasser. Nach dem beschriebenen Experiment ergibt sich eine O_2 -Ausbeute von über 90% ($U = 1$ V/MSE). Genauere elektronenmikroskopische Untersuchungen der Oberflächenstruktur vor und nach elektrochemischer Polarisierung (vgl. Kap. V.4.3) ergeben Hinweise auf Korrosionsraten $< 1\%$.

VIII.1: Zum Einfluß des Valenzbandcharakters auf elektrochemische

Reaktionswege

Basierend auf dem unterschiedlichen photoelektrochemischen Verhalten zahlreicher Halbleitermaterialien entwickelte Tributsch ein Modell zur Erklärung und qualitativen Voraussage der kinetischen Stabilität von Photoanoden [14-19].

Es gibt ein fundamental unterschiedliches Reaktionsverhalten gegenüber Wasser von Halbleitern, deren Valenzband (VB) sich von d-Zuständen ableitet gegenüber solchen, bei denen die höchsten besetzten Energiezustände auf Hauptgruppenelemente zurückgehen.

Als instruktive Beispiele seien die Verbindungen ZrS_2 und PtS_2 verglichen [19]. Beide n-Halbleiter bilden trotz identischer Kristallstruktur verschiedene anodische Reaktionsprodukte in wässriger Lösung. Aus ZrS_2 (dessen VB sich von Schwefel-p-Zuständen ableitet) bildet sich elementarer Schwefel, während an PtS_2 (unter anodischer Polarisierung) O_2 freigesetzt wird. Die VB-Kante leitet sich im letzteren Fall von Pt-d-Zuständen ab.

Verbindungen wie MoS_2 [15], WS_2 [19], oder FeS_2 [80] (alle d-VB) reagieren mit Wasser, wenn auch unter korrosiver Bildung von Sulfat. Selenide und Telluride [19] verhalten sich analog.

Stabilität und Reaktionsverhalten lassen sich auf den elektronischen Charakter der Energieniveaus an der VB-Kante zurückführen [19]. Aus chemischer Sicht ist dies genau dann zu erwarten, wenn Minoritätsladungsträger (durch die Bandverbiegung i.a. an die Grenzfläche getrieben) z.B. aufgrund von Inversion an der Oberfläche so zahlreich werden, daß einzelne lokalisierte („getrappte“) Ladungen nicht mehr durch Bulk-Majoritätsladungsträger z.B. über Oberflächenrekombination kompensiert werden können. Lokalisierte Ladungsträger schwächen (ebenfalls lokalisierte) kovalente Bindungen der Halbleiteratome an der Grenzfläche, sofern sie sich von s- oder p-Zuständen der Gitteratome ableiten. So entspräche ein positives Loch auf einem energetischen Zustand in VB-Nähe einer Zweizentrenbindung mit nur noch einem Bindungselektron (analog ein lokalisiertes Elektron in Leitungsband-nähe einer einfachen Besetzung eines antibindenden Orbitals).

Das Einfangen eines weiteren Minoritätsladungsträgers wird i.d.R. genügen zur Vervollständigung der Korrosionsreaktion (z.B. $\text{CdS} + 2 h^+ \rightarrow \text{Cd}^{2+} + \text{S}$).

Löcher auf d-Zuständen hingegen, schwächen an der Grenzfläche i.a. keine chemischen Bindungen innerhalb des Kristallgitters, sondern erlauben vielmehr eine Erweiterung der Koordinationssphäre des Metallatoms mit energetisch begünstigten Zwischenstufen [19].

VIII.2: Vergleich des Valenzbandcharakters von halbleitenden

Rutheniumdichalkogeniden

Im Abschnitt VIII wurde die deutlich abnehmende Stabilität der Rutheniumdichalkogenide gegenüber O_2 -Entwicklung in der Reihe RuS_2 - $RuSe_2$ - $RuTe_2$ beschrieben. Keine der Verbindungen ist als thermodynamisch stabil zu betrachten. In keinem der Fälle wurden Hinweise auf eine anodische Bildung des jeweiligen Chalkogens im elementaren Zustand erhalten (wie z.B. für CdS , $CdSe$, ZrS_2 , HfS_2 [19]). Dies deutet auf die Mitwirkung von Übergangsmetallzuständen bei der Fixierung von Zwischenstufen der Wasseroxidation hin (vgl. Diskussion in Kap. IX).

Es ist interessant zu prüfen, ob (bei ähnlicher thermodynamischer) die unterschiedlich ausgeprägte kinetische Stabilität der Ru-Dichalkogenide untereinander sich im Charakter des Valenzbandaufbaus widerspiegeln.

Diese Möglichkeit ist z.B. durch Auswertung des Photoelektronenspektrums der Verbindungen gegeben. Zur Anregung der Elektronen aus den Festkörperzuständen diente Röntgenstrahlung („XPS“, „ESCA“).

Elastisch gestreute Elektronen geben die energetische Verteilung besetzter Festkörper-Energieniveaus wieder [165]. Elektronen mit höchster kinetischer Energie im Detektor ($E_{kin} < h\nu$) und folglich niedrigster Bindungsenergie im Halbleiter entstammen Zuständen nahe am, bzw. im Valenzband (Abb. 31).

Das von RuS_2 erhaltene Valenzbandspektrum zeigt ähnliche Strukturierung wie vom Homologen FeS_2 [166,167]. Man erhält ein intensives Signal von der obersten Valenzbandkante, das sich deutlich abhebt von Elektronen höherer Bindungsenergie.

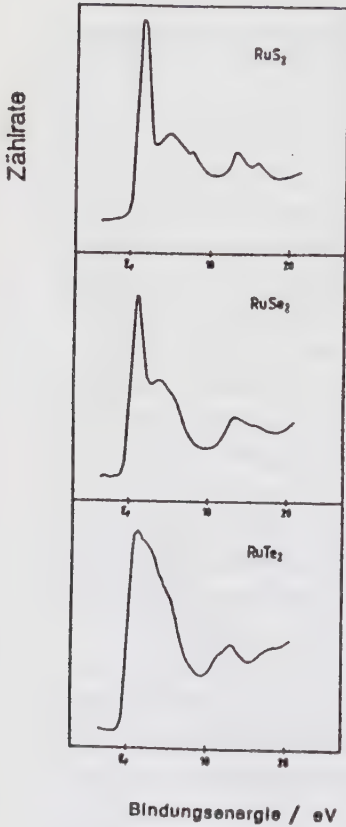


Abb. 31: Photoelektronenspektrum (XPS) der Rutheniumdichalkogenide im Bereich niedriger Bindungsenergie.

In der Reihe RuS_2 - RuSe_2 - RuTe_2 wird eine abnehmende energetische Separierung des Valenzbands mit tiefer liegenden Zuständen beobachtet.

Anregung durch Mg K_α (1253.6 eV), Linienbreite ~ 1 eV.

Für die Durchführung der Messung und Diskussion der Spektren danke ich Dr. W. Jaegermann.

Auf der Basis qualitativer [168,169] als auch halb-quantitativer [170,171] Diskussionen elektronischer Zustandsdichten in FeS_2 läßt sich die Struktur der Spektren folgendermaßen interpretieren:

Die Ionisierungsenergie der Dichalkogenid-Gruppierungen wird sich aufgrund abnehmender Elektronegativität in der Reihe RuS_2 - RuSe_2 - RuTe_2 zu geringeren Werten verschieben. Hierdurch wird eine stärkere Wechselwirkung mit Ru-Zuständen nahe der Valenzbandkante möglich. Der in selber Reihenfolge größer werdende Radialanteil der Dichalkogenid π und π^* -Funktionen, verbunden mit leichterer Polarisierbarkeit, wird den kovalenten Anteil der Ru-X_2 -Bindung verstärken (Abb. 32).

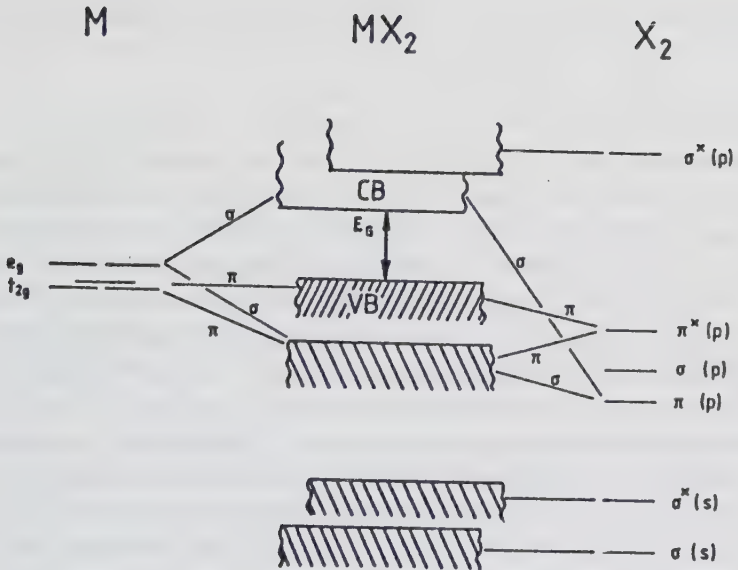


Abb. 32: Qualitatives Energiebandschema [168,169] für
 $UM-X_2$ -Verbindungen in Pyrit-Struktur ($UM = Fe, Ru, Os$;
 $X_2 = S_2, Se_2, Te_2$)

Wegen erhöhter Wechselwirkung zwischen Zentralion und Liganden werden photoerzeugte Löcher an der Grenzfläche bei der Abkehr von der sulfidischen Verbindung leichter die Bindung zur Dichalkogenid-Gruppe brechen können, entsprechend einer geringeren kinetischen Stabilität der Photoanoden (vgl. Bestimmung der Korrosionsraten).

IX: ZUR BEDEUTUNG DER KATALYTISCHEN AKTIVITÄT DES ÜBERGANGSMETALLES

Der Übergang von delokalisierten Festkörperzuständen (Lichtabsorption und Ladungstrennungsprozeß) zu lokalisierten Grenzflächenzuständen reflektiert sich z.B. in der Bedeutung der katalytischen Aktivität des Übergangsmetallatoms für die O_2 -Entwicklung. So werden in theoretischen Arbeiten zur Elektrokatalyse an sauerstoffentwickelnden Metallelektroden z.B. die Metall-OH-Bindungsstärke [172] oder das Potential des Übergangs zweier metallischer Oxidationsstufen ineinander [173, 174] diskutiert als Ursache für die unterschiedliche Überspannung der O_2 -Bildung. Im Fall einer Pt-Elektrode wird eine relativ schwache Bindung von radikalischen Zwischenstufen vorhergesagt mit dem potentialbestimmenden Schritt der OH^- -Oxidation zu $HO_2^{\cdot -}$ ($^{\circ}E = 1.76$ V) [174], während für eine Ru-haltige Anode eine geringere Überspannung wegen $^{\circ}E_{red}(RuO_2/RuO_4) = 1.387$ V [161] zu erwarten wäre. Der Vergleich der Potentialwerte, bei denen an halbleitendem n-PtS₂ ($E_g \sim 1$ eV [19]) die Photooxidation von Wasser zu O_2 einsetzt ($U \sim 1.5$ V/NHE, 0.1 N H_2SO_4 [19]) mit den Werten an n-RuS₂ ($E_g \approx 1.3$ eV, vgl. Kap. III.1.3; $U \sim 1.2$ V/NHE, Abb. 27) zeigt die Bedeutung der katalytischen Aktivität des Übergangsmetallatoms für die Reaktionskinetik auch an Halbleiterelektroden.

Es wird klar, daß zumindest für Mehrelektronentransferprozesse an katalytisch aktiven Halbleiterelektroden das Modell eines isoenergetischen Ladungsaustausches mit Redoxniveaus im Elektrolyten [175, 176] nicht anwendbar ist. Reaktive Zwischenstufen der Oxidation von Wasser müssen an Übergangsmetallkomplexe gebunden werden, um ihre Energie abzusinken („Katalyse“) [19]. Aus demselben Grund muß der in Abb. 26 c diskutierte Fall der Ausbildung einer Inversionsschicht im Gleichgewicht mit dem Redoxpotential von Wasser hypothetisch bleiben.

$^{\circ}E_{red}(H_2O/O_2)$ ist nur definiert für einen gleichzeitigen Vierelektronentransfer.

X: DYNAMIK DES GRENZFLÄCHENVERHALTENS VON RuS_2 - TEIL B -

X.1: Charakterisierung der Oberflächenzustände

Die Beobachtung unterschiedlicher Überspannungen für die anodische O_2 -Entwicklung z.B. zwischen RuS_2 und PtS_2 kann zurückgeführt werden auf die jeweilige katalytische Aktivität des Übergangsmetallatoms (vgl. Kap. IX). Analog zum „Modell fluktuierender Energieniveaus“ [62], in dem nach einem isoenergetischen Ladungsaustausch (Franck-Condon-Prinzip) zwischen Halbleiter und Lösung eine Reorganisation der Solvathülle der redoxaktiven Spezies stattfindet (mit konsequenter Relaxation der Energieniveaus), so wird auch bei der Bindung reaktiver Zwischenstufen in Oberflächenkomplexen (Katalyse) ein dissipativer Prozeß auftreten, der die freie Energie der Minoritätsladungsträger verringert (Entropie-Produktion) [134]. Es werden somit an der Grenzfläche neue Energieniveaus („Oberflächenzustände“ OZ) der Energie E_{OZ} geschaffen.

Läge E_{OZ} außerhalb der Bandlücke, könnte sofortige Weiterreaktion durch Lochinjektion ins Valenzband (Reduktion) bzw. Elektronentransfer ins Leitungsband erfolgen (zweiter Oxidationsschritt). Die erste Möglichkeit könnte zwar theoretisch nach Einfangen „heißer“ Löcher auftreten, wäre jedoch nicht als Stromfluß detektierbar. Der zweite Fall („Stromverdoppelung“ [177]) wurde an RuS_2 bisher nie beobachtet (vgl. z.B. Abb. 27, gleiche Stromdichte für alle Redoxpaare). E_{OZ} liegt somit in der Bandlücke.

Ein elektronisches Energieniveau ist als Oberflächenzustand definiert, wenn es sich von Festkörperzuständen ableitet [178] (z.B. nicht abgesättigte Bindungen, „dangling bonds“). In Anlehnung an Morrison [179] sei der Begriff jedoch verallgemeinert auf alle Energiezustände in der Bandlücke, also auch unter Einbeziehung spezifischer Wechselwirkungen mit dem Elektrolyten (z.B. Bindung von $\text{OH}^{\cdot-}$ -Radikalen).

Die Gegenwart von Oberflächenzuständen wird nicht ohne Auswirkungen auf das allgemeine Verhalten des Halbleiter-Elektrolyt-Kontakts bleiben. Sie gelten als Ursache des Auftretens von „Fermi-level-pinning“ [142], also der Unabhängigkeit der Photospannung von der absoluten Energielage eines Redoxpaars. Sie spielen weiterhin eine wichtige Rolle als Haftstellen für Minoritätsladungsträger und somit deren Transferkinetik durch die Grenzfläche sowie Oberflächenrekombination [180].

Auch die unterschiedliche Stabilität von Halbleitermaterialien läßt sich am anschaulichsten auf das Reaktionsverhalten von lokalisierten Ladungsträgern an der Grenzfläche zurückführen (vgl. Kap. VIII).

X.1.1: Versuch des direkten Nachweises von Oberflächenzuständen

über das Photostrom-Spannungs-Verhalten

Der mögliche Einfluß von Oberflächenzuständen auf Minoritätsladungsträgertransferreaktionen soll im folgenden betrachtet werden. Dabei wird insbesondere der Versuch unternommen, Merkmale herauszuarbeiten zur möglichen Unterscheidung zwischen einer Veränderung des Potentialabfalles in der Helmholtzschicht, einerseits durch Ladungsträgerinversion an der Oberfläche, bzw. andererseits durch Ladungsspeicherung in Oberflächenzuständen.

Im Potentialbereich von 0 ... 1 V wird bei Änderung der Belichtung ein starkes Transientenverhalten der Photo- und Dunkelströme beobachtet (vgl. z.B. Abb. 17 c, S. 60). Bei gleichzeitiger H_2 -Entwicklung (kathodischer Dunkelstrom) nimmt der Transientencharakter jedoch ab, die Größe des beobachteten Photostroms steigt an. Dies wird auch bei Zusatz anderer Elektronenakzeptoren (z.B. Fe^{3+}) beobachtet (Bildauschnitt in Abb. 33).

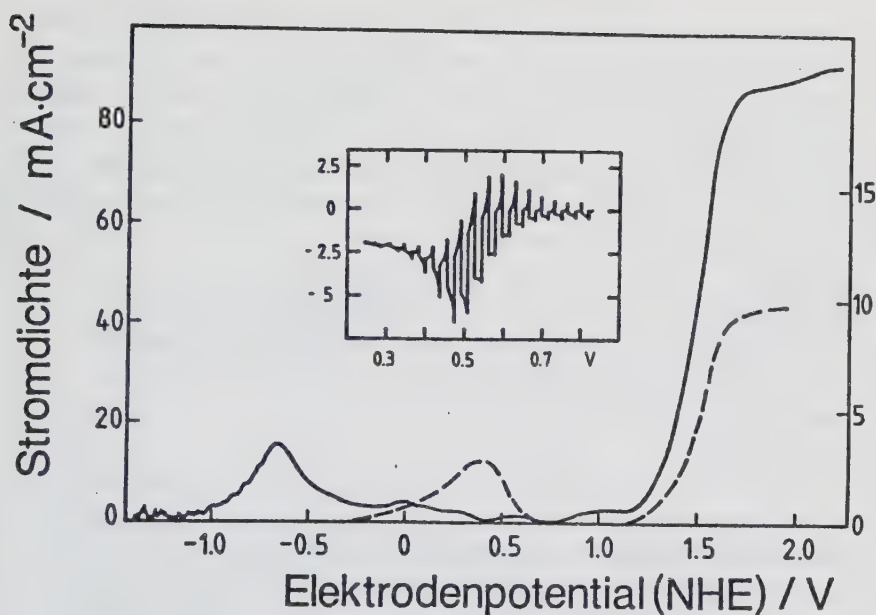


Abb. 33: Anodische Photoeffekte an RuS_2 in Gegenwart von Elektronenakzeptoren. Kathodischer Potentialdurchlauf (10 mV/sec), Belichtung: W-Halogen. Durchgezogene Linie: 1 N H_2SO_4 (linke Ordinate); Gestrichelte Kurve: 0.5 N $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ in 1 N H_2SO_4 (rechte Y-Achse). Bildausschnitt: Zusatz von Fe^{3+} zu H_2SO_4 . Simultan mit dem kathodischen Dunkelstrom (Fe^{3+} -Reduktion) setzen anodische Photoströme ein.

Großes Bild: Rotierende Elektrode (50 Hz), Lock-in-Messung (Chopper-Frequenz: 3.2 Hz). Der Bereich des Auftretens anodischer Photoströme wird durch Elektrodenrotation vergrößert.

Das Auftreten stabiler anodischer Photoströme ist direkt an die Verfügbarkeit eines geeigneten Elektronendonors (H_2 bzw. Fe^{2+}) gebunden. Während für Potentialwerte < 0.5 V/NHE die freie Energie von Löchern an der Halbleiteroberfläche nicht mehr ausreicht zur Oxidation von Wasser zu Sauerstoff, führen Fe^{2+} bzw. H_2 in Lösung zu deutlichen Photoströmen (z.B. $I_{ph} > 15 \text{ mA/cm}^2$ bei -0.65 V/NHE). Beide reduzierten

Spezies werden dabei an der Grenzfläche durch die kathodischen Dunkelströme in situ produziert. Wie im Bildausschnitt von Abb. 33 zu sehen, verschwinden Photoströme fast völlig, sobald Diffusionskontrolle des Dunkelstroms erreicht wird. Eine Erhöhung der Elektrolytkonzentration vergrößert ebenso den Potentialbereich des Auftretens anodischer Photoeffekte wie eine Rotation der Halbleiterelektrode (Verringerung der Diffusionsschicht in Lösung).

Die Form der Strom-Spannungskurven scheint prinzipiell durch das Gleichgewichtspotential der jeweiligen Redoxspezies bestimmt (H_2/H^+ bzw. $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$), in Einklang mit den Ergebnissen von Kap. VII.3 (Verschiebung der Bandkanten).

Kathodische Dunkelströme an n-Leitern lassen sich zurückführen auf einen Ladungstransfer vom Leitungsband (CB) in Lösung. Wegen gleichzeitigen Auftretens von anodischen Photoeffekten sei nicht der Fall einer Akkumulation von Majoritätsladungsträgern diskutiert, sondern vielmehr vom Vorliegen einer Verarmungsschicht für $U > -1$ V/NHE ausgegangen. In deren elektrischem Feld werden Löcher im VB zur Oberfläche gedrängt und führen zu den beobachteten anodischen Photoeffekten. Wie im Ausschnitt von Abb. 33 zu sehen, ist dabei trotz des mit der Lock-in-Technik detektierten anodischen Photostroms die Gesamtreaktion ein kathodischer Prozeß; es findet also z.B. keine Energieumwandlung statt. Trotzdem sollte eine getrennte Betrachtung der Valenzband- wie Leitungsbandreaktionen auf der Basis der klassischen Theorie für Halbleiterelektrodenprozesse [94] möglich sein.

Im zunächst diskutierten Modell direkter Austauschströme zwischen Energieniveaus in Lösung und den Energiebändern des Halbleiters (Abb. 34 a) werden sich die beobachteten Erscheinungen nicht vollständig erklären lassen (Kap. X.1.2). Die Betrachtung wird daher im Abschnitt X.1.3 um die Einführung einer hohen Dichte von Oberflächenzuständen erweitert werden, auf welche Minoritätsladungsträger mit hoher Ausbeute relaxieren, um von dort entweder mit Elektronendonoren in Lösung zu reagieren oder durch Rekombination mit Majoritätsladungsträgern verloren zu gehen (Abb. 34 b).

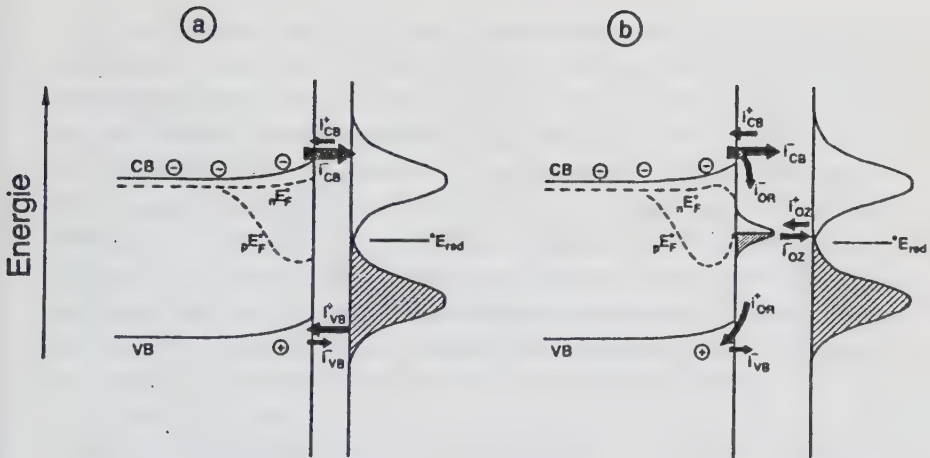


Abb. 34: Energieschemata zur Diskussion der Photostrom-Charakteristik von Abb. 33. Eingezeichnet sind die Quasi-Fermi-Niveaus für Elektronen und Löcher (vgl. Kap. V.6) sowie Austauschströme zwischen Bändern (CB, VB) und Elektrolyten (a). In Fall (b) sind zusätzlich Oberflächenzustände einbezogen, über die Rekombination ($i_{OR}^{\pm}$) und Ladungstransferreaktionen ($i_{OZ}^{\pm}$, vgl. Text) ablaufen. Die Vorzeichen der Austauschströme markieren deren Richtung und sind auf Elektronen bezogen („+“ für anodische Teilreaktion).

X.1.2: Schwierigkeiten bei der Beschreibung des Strom-Spannungs-

Verlaufes ohne Einbeziehung von Oberflächenzuständen

Zunächst seien anhand von Schema (a) (Abb. 34) die Photostrom-Spannungs-Kurven von Abb. 33 im Potentialbereich vor Einsatz der Sauerstoffentwicklung diskutiert. Sämtliche Ströme seien mit Indizes versehen, die den Energiezuständen auf der Festkörperseite der Grenzfläche entsprechen (Leitungsband: CB, Valenzband: VB).

Der kathodische Dunkelstrom der H_2 - bzw. Fe^{2+} -Bildung ergibt sich zu: $i^- = (i_{CB}^- + i_{VB}^- - i_{CB}^+)$. i_{VB}^- entspricht einer Lochinjektion ins Valenzband, bedingt durch thermische Fluktuation der Energieniveaus E_{ox} der oxidierten Spezies in Oberflächennähe, wobei $E_{ox} \approx E_{VB}$. Im Gleichgewichtsfall (ohne Belichtung) ist $i_{VB}^- + i_{VB}^+ = 0$ [181]. Bei Raumtemperatur gilt z.B. für n-Ge ($E_G = 0.67$ eV [73], $18 \Omega \cdot cm$): $i_{VB}^+ < 1 \text{ mA/cm}^2$ [182], bei höherer Dotierung $< 1 \text{ mA/cm}^2$. Die Oberflächenkonzentration p_s an Löchern im VB intrinsischer Materialien (bzw. für $U_s \approx E_G/2e_0$) variiert bei Anwendbarkeit der Boltzmann-Statistik und vergleichbarer Zustandsdichte an den Bandkanten nach:
 $p_s \sim \exp\{-E_G/2kT\}$ [181]; für RuS_2 ist wegen der größeren Bandlücke ($E_G \approx 1.2$ eV) i_{VB}^+ im Dunkeln und somit auch i_{VB}^- für die Beschreibung der Strom-Spannungs-Charakteristik zu vernachlässigen.

Die Argumentation für die Leitungsbandprozesse i_{CB}^- und i_{CB}^+ sollte für $U_s \approx E_G/2e_0$ analog zu den Austauschströmen der Minoritätsladungsträger erfolgen. Zusätzlich ist jedoch hier die Möglichkeit von Störstellenleitung sowie Tunnelprozesse (bei höherer Dotierung) zu prüfen.

Im vorliegenden Fall kathodischer Dunkelströme (vgl. Bildausschnitt in Abb. 33) ist $i_{CB}^- \gg i_{CB}^+$, was i.a. auf eine reduzierte Barrierehöhe U_s zurückzuführen ist [140]. Die Oberflächenkonzentration n_s an Elektronen im CB steigt exponentiell mit fallendem U_s an [181]:

$$n_s = n_s \cdot \exp\{-e_0 U_s / kT\} \quad (27).$$

Im Falle fester Bandkanten ist $i_{CB}^- \sim n_s$ [181], der kathodische Dunkelstrom müßte folglich exponentiell mit zunehmend negativer Elektrodenpolarisierung ansteigen, und zwar wegen des theoretisch zu erwartenden kathodischen Transferkoeffizienten $\alpha = 1$ steiler als an Metallelektroden (vgl. Gl. 23, S. 95). Dies wird an RuS_2 nicht beobachtet.

Die Bestimmung von α aus der Tafel-Auftragung von $\log i^- \leftrightarrow U$ ergibt Werte < 1 . Diese hängen scheinbar stark vom Potential ab und wurden für $\Delta U = E_{red} - U < 0.1 \text{ V}$ zu $\alpha > 0.5$, für $\Delta U > 0.2 \text{ V}$ zu $\alpha < 0.1$ abgeschätzt ($1 \text{ N KJ} + 0.1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$; vgl. z.B. auch die kathodische Reduktionswelle von Abb. 24, S. 86).

Die gefundene scheinbare Potentialabhängigkeit des kathodischen Transferkoeffizienten steht in Einklang mit der Annahme einer Bandkantenverschiebung, wie z.B. in Kap. VII.3 durch Impedanzmessungen unter Belichtung nachgewiesen. Auch ein Ladungstransfer von Elektronen über Oberflächenzustände ließe eine veränderte Elektrodenkinetik erwarten ($\alpha < 1$). Beide Möglichkeiten führen jedoch bereits zu Einschränkungen in der Anwendung des Modells isoenergetischen Ladungstransfers. Die während der Photoreaktion bestimmte Bandkantenposition (vgl. Abb. 28, S. 101) läßt dabei auf einen praktisch reinen CB-Prozeß der Dunkelreaktion schließen ($e_0 \cdot (U_{FB}^* - E_{red}) \ll E_G$), eine Lochinjektion ist aus energetischen Gründen nicht zu betrachten.

Belichtung der Elektrode führt zu einer Erhöhung der Konzentration an Minoritätsladungsträgern p_s an der Oberfläche. i_{VB}^+ ist nicht mehr durch die thermische Generationsrate an Löchern bestimmt, sondern steigt mit der Belichtung an („anodischer Photostrom“). Die Summe der anodischen und kathodischen Teilströme ergibt: $i = i_{VB}^+ - i_{CB}^-$.

Bei Vernachlässigung von Begrenzungen durch Massentransport in Lösung sollte der mit Lock-in gemessene Photostrom i_{VB}^+ in Abb.33 bei konstantem Photonenfluß ein direktes Maß darstellen für die Höhe der Oberflächenbarriere U_s . Das Gärtner-Modell [63] müßte voll anwendbar sein und die RLZ-Ausdehnung wie U_s (aus der Schottky-Relation) ließen sich berechnen.

Qualitativ ist nach Abb. 33 (H_2 -Oxidation, durchgezogene Linie) auf eine stetige Verringerung der Bandverbiegung bei Potentialdurchlauf in kathodische Richtung ab $U < -0.6$ V/NHE zu schließen. Der Photostrom, der bereits bei $+0.4$ V/NHE einsetzt (vermutlich entsprechend O_2 -Reduktion und beginnender H_2 -Entwicklung) klingt ab -0.6 V/NHE wieder ab, wie aufgrund des Gärtner-Modells für einen Halbleiter mit $U_{FB} \approx -1$ V/NHE (vgl. Kap. VI.2 u. VI.3) zu erwarten. Die parallel beobachteten, relativ hohen Dunkelströme ($i^- > 100$ mA/cm²) wären bei dieser Interpretation ($U_s \approx 0.5$ V) v.a. auf Störstellenleitung zurückzuführen, ein Prozeß, der bei anodischer Polarisierung probenabhängig jedoch mind. 50-fach geringerer Rate abläuft (vgl. z.B. Abb. 24, Dunkelstrom in 1 N KJ).

Besonders aufschlußreich ist das Verhalten des Halbleiters in der Nähe von U_{FB} . Während Elektrodenrotation (50 Hz, vgl. Abb. 33) werden bei -1V/NHE noch anodische Photoströme beobachtet. In diesem Fall ist die Valenzbandkante bei $E_{VB} = U_{FB} - E_G/e_0 + \Delta \approx (0 \pm 0.1)\text{ V}$, mit $\Delta \approx 0.1\text{ V}$ für Abstand $E_{CB} - E_F$. Photoerzeugte Löcher wären also aus thermodynamischer Sicht gerade noch in der Lage, H_2 zu oxidieren. Da wegen der kathodischen Gesamtreaktion ein Nicht-Gleichgewichtsprozeß vorliegt, sei das sicherlich über E_{VB} liegende Quasi-Fermi-Niveau für Löcher p_{EF}^* nicht bereits als entscheidendes Ausschlußkriterium für das Vorliegen isoenergetischen Ladungstransfers gewertet.

Jedoch verschiebt sich der Einsatz des anodischen Photostroms um $0.2 - 0.3\text{ V}$ in positive Richtung, sobald die Elektrodenrotation abgeschaltet wird. Dies wurde für beide Elektrodenreaktionen (H_2/H^+ wie $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$) beobachtet. Da in beiden Fällen kathodische Ströme überwiegen, sollte die reduzierte Spezies bei ruhender Elektrode stärker in Oberflächennähe angereichert sein als bei Rotation. Ein negativeres effektives Redoxpotential mit Verschiebung des Photostromeinsatzes in negative Richtung wäre also zu erwarten. Dieser Widerspruch muß als erhebliches Problem innerhalb der versuchten Interpretation des Experiments gewertet werden.

Ein analoger Versuch wurde an p-leitendem RuS_2 durchgeführt. Wie an n- RuS_2 ist hier die O_2 -Entwicklung ein VB-Prozeß. Ein deutlicher Dunkelstrom setzt bei ca. $+1.3\text{ V/NHE}$ ein, der von kathodischen Photoeffekten (i_{CB}^-) überlagert ist. Diese klingen selbst bei $U > 2.8\text{ V/NHE}$ noch nicht vollständig ab, in völligem Widerspruch zur Annahme direkter Austauschströme zwischen Elektrolyten und den Bändern des Halbleiters, will man nicht die Bildung hochreaktiver Verbindungen mit $^{\circ}\text{E}_{red} > 1.5\text{ V}$ an der für O_2 -Entwicklung katalytisch aktiven RuS_2 -Oberfläche postulieren.

Schwierigkeiten ergeben sich ebenfalls aus folgender Betrachtung: die Bandkantenverschiebung während des Potentialdurchlaufs (s.o.) kann bei Abwesenheit von Oberflächenzuständen nur durch die Ausbildung einer Inversionsschicht, oder durch Änderung der Adsorptionsverhältnisse

an der Grenzfläche zustande kommen. Während ein unabhängig vom absoluten Potentialwert gleichartiges Elektrodenverhalten in Gegenwart elektroaktiver Spezies unterschiedlicher Ionenladung wenig wahrscheinlich erscheint, könnte sowohl der (Photo-)Strom-Spannungs-Verlauf für den Fall der J^- -Oxidation als auch die unterschiedlichen Bandkantenpositionen unter Belichtung durch Inversionsschichten erklärt werden (vgl. Kap. VII.4). Im Falle kathodischer H_2 -Entwicklung muß jedoch vom Vorliegen einer ausreichenden Konzentration der reduzierten Spezies ausgegangen werden, auf die der Minoritätsladungsträgertransfer sofort zu erfolgen hätte (wie die anodischen Photoeffekte beweisen). Unter solchen Bedingungen ist eine gegenüber dem thermischen Gleichgewicht erhöhte Konzentration von Löchern im VB (Inversionsschicht) nicht mehr zu erwarten. Auch erscheint eine Lochinjektion ins VB durch H^+ thermodynamisch unmöglich (für $U > E_{red} - E_{G/e_0}$).

Letztlich ist auch der Vergleich von p- und n-leitendem RuS_2 von Interesse: 1) $U_{FB}(n-RuS_2) \approx -1$ V/NHE (vgl. Kap. VI.3); 2) an p- RuS_2 treten während O_2 -Entwicklung (Dunkelreaktion) selbst bei $U = 2.8$ V noch kathodische Photoeffekte auf.

Geht man wiederum vom Vorliegen einer Verarmungsschicht aus, so ist zum Erreichen der Flachbandsituation eine noch positivere Polarisierung nötig. Mit $U_{FB}(n-RuS_2)$ ist aber bei p-Leitung ein Wert von $U_{FB}(p-RuS_2) = U_{FB}(n-RuS_2) + E_G/e_0 - 2\Delta \approx 0$ V/NHE zu erwarten (mit Δ = Abstand der Bandkanten von E_F). Für $U > 0$ V müßte sich eine Akkumulationsschicht ausbilden (ohne kathodische Photoeffekte). Wegen der Fähigkeit von Oberflächenzuständen ihren Ladungszustand zu ändern, wird das Grenzflächenverhalten jedoch plausibel (vgl. Kap. X.1.4).

X.1.3: Oberflächenzustände als Zentren für Rekombination

und Minoritätsladungsträgertransfer

Der Transfer von Minoritätsladungsträgern durch die Grenzfläche von Photoanoden scheint allgemein ein inelastischer Prozeß zu sein [180]. Mit der Annahme, daß Löcher durchweg auf Oberflächenzustände (OZ) relaxieren, läßt sich das gesamte (Photo-)Strom-Spannungs-Verhalten von

RuS_2 und insbesondere auch Abb. 33 konsistent erklären. Die energetische Lage der OZ sei als leicht oberhalb der Bandlückenmitte angenommen, worauf aus dem Vergleich der Photospannungen von p- und n-leitenden Kristallproben geschlossen werden kann. p- RuS_2 erreicht unter intensiver Belichtung Werte von 450 - 500 mV [45], für n- RuS_2 ergeben sich unter den selben Bedingungen nur knapp 400 mV.

Mit dem Einfangen von Ladungsträgern in lokalisierten Zuständen ist zwangsläufig eine Änderung deren Oxidationszustandes verbunden. Diese Fähigkeit Ladungen zu speichern führt zu Veränderungen der Potentialverteilung an der Grenzfläche mit konsequenter Verschiebung der Bandkanten. Die Strom-Spannungs-Charakteristik wird nicht mehr durch ein materialspezifisches Flachbandpotential U_{FB} bestimmt, sondern vielmehr durch das Redoxpotential in Lösung (Fermi-Level-Pinning [142]).

Zusätzlich zu den Austauschströmen der Bänder mit dem Elektrolyten ($i_{\text{CB}}^{\pm}$, $i_{\text{VB}}^{\pm}$) werden in Gegenwart von Oberflächenzuständen folgende Ladungstransferreaktionen möglich (vgl. Abb. 34 b):

1) $i_{\text{OR}}^{\pm}$, der Elektronentransfer $\text{CB} \rightarrow \text{OZ} (i_{\text{OR}}^{-})$ bzw. vom OZ auf Löcher im VB (i_{OR}^{+}). Der Index „OR“ stehe für Oberflächenrekombination bzw. Relaxation von Löchern auf OZ;

2) $i_{\text{OZ}}^{\pm}$, die Austauschströme zwischen OZ und der Redoxspezies in Lösung.

Wie gewichten sich nun die relativen Anteile der insgesamt acht Teilströme $i_{\text{CB}}^{\pm}$, $i_{\text{VB}}^{\pm}$, $i_{\text{OR}}^{\pm}$, $i_{\text{OZ}}^{\pm}$ an der Gesamtreaktion von RuS_2 ? Über die Belichtungs- und Potentialabhängigkeit werden sich unter Berücksichtigung der Bandkantenverschiebung zumindest qualitativ die einzelnen Beiträge abschätzen lassen.

Photoerzeugte Löcher werden auf die OZ relaxieren (i_{OR}^{+} in Abb. 34 b). Da keine Fluoreszenzmessungen im fernen IR vorliegen ($h\nu \approx 0.7 \text{ eV}$), kann nicht entschieden werden, ob die Relaxation direkt (unter Photonenemission) oder durch sukzessive Thermalisierung (Phononenproduktion) abläuft. Jedenfalls ist das Oxidationspotential der

Löcher deutlich verringert, und zwar um die Energiedifferenz der OZ (E_{OZ}) von der VB-Kante. Eine Oxidation des Elektrolyten wird somit nur stattfinden für $E_{OZ} > E_{red}$, d.h.: $i_{OZ}^+ + i_{OZ}^- > 0$. Umgekehrt wird ein Reduktionsprozeß ablaufen für $E_{OZ} < E_{red}$.

Erfolgt die Einstellung des stationären Gleichgewichts zwischen Bändern des Halbleiters und OZ rasch im Vergleich zum Ladungstransfer in Lösung, so wird die Bandverbiegung unabhängig vom absoluten Elektrodenpotential konstant sein. Vernachlässigt man zusätzlich die direkten Austauschströme zwischen Energiebändern und dem Elektrolyten, so liegt praktisch die Situation einer Metallelektrode vor: Ladungsaustausch erfolgt mit Festkörpurniveaus einer festen Energie E_{OZ} (entsprechend E_F im Metall).

Bei potentiostatischer Kontrolle gilt bei Stromlosigkeit (vgl. Abb. 34 b): $E_{OZ} = U - U_{ph}$. Aufgrund der Butler-Volmer-Gleichung sollte bei Abweichungen vom Gleichgewicht das für reversible Reaktionen typische Verhalten exponentieller Stromdichteabhängigkeit von der kathodischen bzw. anodischen Überspannung mit linearem Übergangsbereich ($E_{OZ} \approx E_{red}$) beobachtet werden. Wie der Ag/RuS₂-Kontakt, der eindeutig die Charakteristik einer Schottky-Barriere aufweist, ist auch der Kontakt zum Elektrolyten bei Anwesenheit eines Oxidationsmittels durch einen direkt abfallenden kathodischen Strom gekennzeichnet (Abb.35, vgl.auch die kathodische Reduktionswelle in Abb.24, S.86).

Offensichtlich findet der Transfer von Majoritätsladungsträgern auf direktem Wege statt, in Einklang mit der klassischen Theorie (für n-Leiter: $\alpha = 1$). Mit Oberflächenzuständen gilt somit im Dunkeln bei kathodischer Polarisation:

$$i^- = i_{CB}^- + i_{OZ}^- \approx i_{CB}^- \quad (28),$$

zumindest erscheint der Beitrag i_{OZ}^- gegenüber i_{CB}^- nicht eindeutig nachweisbar. i_{CB}^- ist nach Gleichung 27 durch die Oberflächenkonzentration n_s an Elektronen limitiert: $n_s \sim \exp\{-e_s U_s / kT\}$.

Damit muß aber unter Belichtung ($i_{OR}^+ > 0$) der Absolutwert des kathodischen Stroms abnehmen („anodischer Photostrom“ in Abb. 33), sei es wegen $i^- = i_{CB}^- + (i_{OZ}^+ = i_{OR}^+)$, entsprechend einer Oxidation des Elektrolyten, oder wegen $i^- = i_{CB}^- - (i_{OR}^- = -i_{OR}^+)$, also bei Oberflächenrekombination. Für den Einsatz der anodischen Photoströme in Abb. 33 war auf eine Valenzbandposition bei $^{\circ}E_{red}(H_2/H^+ \text{ bzw. } Fe^{2+}/^{3+})$ geschlossen worden. Im Falle einer Relaxation der Minoritätsladungsträger auf Oberflächenzustände ist somit $E_{OZ} < E_{red}$, die anodischen Photoströme entsprechen also keinesfalls einer Oxidation des Elektrolyten ($i_{OZ}^+ > 0$). i_{OR}^+ wird vielmehr kompensiert durch Elektronen im CB, der kathodische Gesamtstrom reduziert sich auf $i^- = i_{CB}^- - i_{OR}^-$.

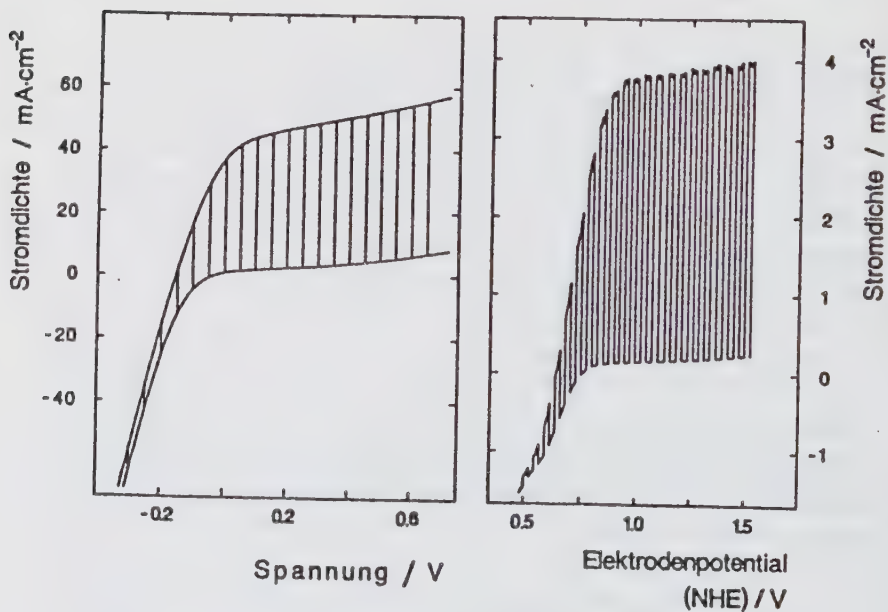


Abb. 35: Strom-Spannungs-Charakteristik einer RuS_2/Ag -Schottky-Barriere (links) und RuS_2 im Kontakt mit H_2O_2 (1 mol in 1 N H_2SO_4). Jeweils periodisch unterbrochene Belichtung (W-Halogen).

Tritt Diffusionspolarisation im Elektrolyten ein, steigt die Elektronenkonzentration im CB nach Gleichung 27 exponentiell mit der Abnahme von U_s an. i_{OR}^+ erfährt zwar weiterhin Kompensation durch i_{OR}^- , doch letztlich ohne Einfluß auf den Gesamtstrom im Meßkreis (Verschwinden der Photoeffekte). Durch Elektrodenrotation werden mehr Elektronenakzeptoren zur Grenzfläche transportiert, wodurch der Potentialbereich beobachtbarer Photoströme zunimmt (wie im Experiment der Fall). Ohne Oberflächenzustände wäre das Gegenteil zu erwarten (vgl. Abschnitt X.1.2).

Verschiebungen der Energiebänder sollten selbst bei günstiger Ladungstransferkinetik genau dann auftreten, wenn der Elektronendonator in Lösung Diffusionskontrolle erleidet. Zwar wird weiterhin der Ladungstransfer rasch erfolgen, aber nur für einen Bruchteil der insgesamt photoerzeugten Löcher. Der Rest wird durch Oberflächenrekombination verloren gehen bzw. verändert die Ladungsverteilung in Oberflächenzuständen. Dies kann durch ein Experiment mit einer rotierenden RuS_2 -Elektrode demonstriert werden (Abb. 36).

Drei verschiedene photoelektrochemische Reaktionen laufen in der verdünnten Lösung ab: 1) Jodid-Oxidation zu Jod 2) Jodid-Oxidation zu Jodat ($E_{red} = 1.085 \text{ V}$ [41]) sowie 3) die Sauerstoffentwicklung.

Überwiegt Diffusionskontrolle im Festkörper (Photostrom $\sim$ Lichtintensität), sind die Bandkanten fixiert, und Mott-Schottky-Auftragungen werden erhalten. Ist Massentransport im Elektrolyten bestimmend, verschieben sich die Bandkanten solange, bis Lochtransfer aufgrund einer zusätzlichen Oxidationsreaktion wieder vollständig möglich wird.

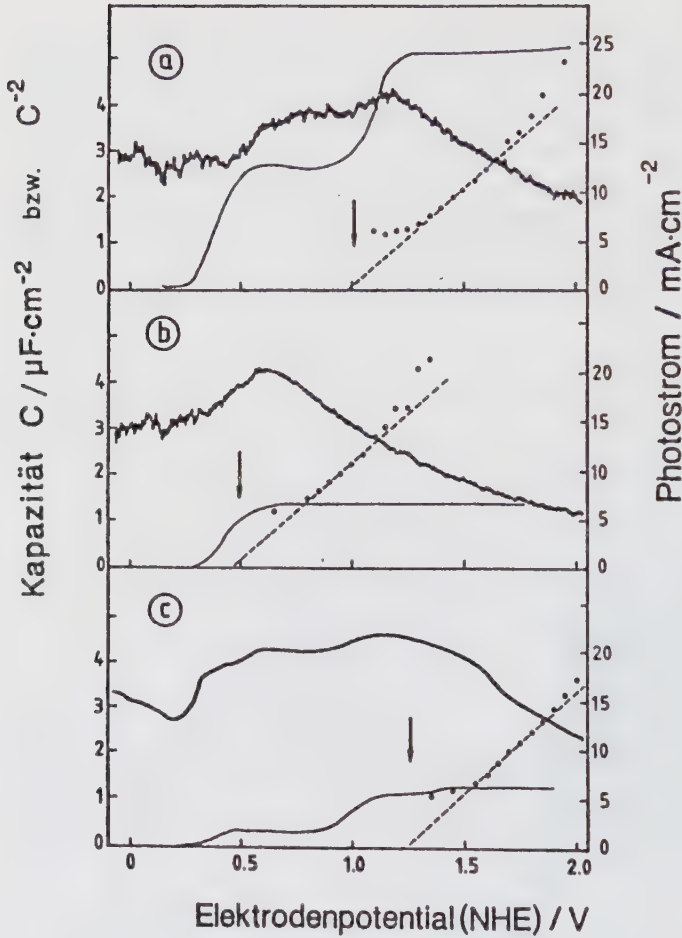


Abb. 36: Photostrom (dünne Linie), Elektrodenkapazität (Messung bei 3 kHz) und Mott-Schottky-Auftragung an belichteten RuS_2 -Elektroden. $5 \cdot 10^{-3}$ N KJ in $1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$, Belichtung: W-Halogen 250 W, anodische Sweep-Rate: 4 mV/sec.

a), b): Elektrodenrotation (50 Hz) ; a $\rightarrow$ b: Lichtintensität verringert ; b $\rightarrow$ c: Elektrodenrotation abgeschaltet.

Extrapolierte U_{FB}^* -Werte sind markiert.

X.1.4: Zustandsdichte und elektrochemisches Verhalten

der Oberflächenzustände

Das Ausmaß der Bandkantenverschiebung an RuS_2 ist abhängig vom Redoxelektrolyten sowie der Stromdichte (vgl. Kap. VII) und beträgt gegenüber dem Flachbandpotential im Dunkeln bis zu 2 V. Wird ein Potentialabfall von Oberflächenzuständen verursacht, so errechnet sich deren Zustandsdichte N_{Oz} zu [154]:

$$N_{\text{Oz}} = \frac{Q_{\text{Oz}}}{e_v} = \frac{C_{\text{HH}} \cdot \Delta U}{e_s} \quad (29).$$

Für $\Delta U = U_{\text{FB}} - U_{\text{FB}}^* = 2 \text{ V}$ (O_2 -Entwicklung und $C_{\text{HH}} = 10^{-3} \text{ F/cm}^2$ [143]) ergibt sich $N_{\text{Oz}} = 1.25 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. Dieser Wert entspricht z.B. einer einfachen positiven Aufladung von ca. 40% der Ru-Oberflächenatome einer idealen (110)-Fläche von RuS_2 ($a_s = 5.61 \text{ \AA}$ [22]). Eine Beteiligung von überwiegend Ru-Zuständen an der Wellenfunktion für Oberflächenzustände ist aufgrund des Valenzbandcharakters zu erwarten (vgl. Kap. VIII.2).

Hohe Oberflächenladungsdichten sollten sich auch direkt elektrochemisch nachweisen lassen. Eine Bandkantenverschiebung ist nur bei negativer Polarisierung bis zum Einsatz des anodischen Photostroms zu erwarten (vgl. Diskussion zur Abb. 29). Zyklovoltammogramme im Potentialbereich der Umladung von Oberflächenzuständen sind in Abb. 37 wiedergegeben.

Die Strukturierung der Voltammogramme wurde nur unter gleichzeitiger Belichtung der Elektrode erhalten. Ein ähnliches Verhalten wurde auch bei Kapazitätsmessungen im selben Potentialbereich (vor Einsatz der O_2 -Entwicklung) beobachtet: Stark frequenzabhängig ergaben sich dabei Kapazitätswerte $C > 30 \mu\text{F/cm}^2$ (300 Hz), bei höherer Frequenz

ist C geringer. Interessanterweise stimmt das Signalmuster auffällig gut mit demjenigen von Abb. 37 überein, jedoch sind die Messungen z.T. wenig reversibel. Im Dunkeln ist die meßbare Kapazität wesentlich geringer, vermutlich weil der Verschiebungsstrom ausschließlich durch Majoritätsladungsträger über eine Oberflächenbarriere getragen wird, was einem wesentlich höheren Widerstand entspricht als bei gleichzeitigem Ladungstransfer über das Minoritätsträgerband unter Belichtung.

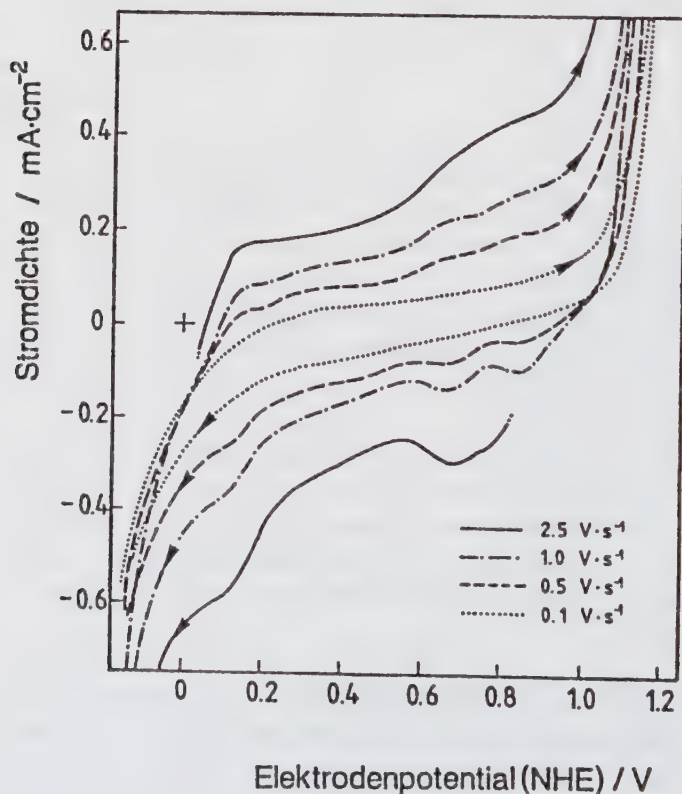


Abb. 37: Zyklovoltammogramme an $n\text{-RuS}_2$. O_2 -gesättigte $1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$; Belichtung: 633 nm (ca. $50 \text{ mW}/\text{cm}^2$). Potentialdurchläufe mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten (gekennzeichnet).

Da die in Abb. 37 gemessenen Stromwerte in guter Näherung symmetrisch um die Nulllinie ($i = 0$) liegen, kann ein nennenswerter Beitrag irreversibler Photoreaktionen ausgeschlossen werden. Bemerkenswert an den Zykelvoltammogrammen ist:

- 1) die Hysteresis der Kurven steigt mit zunehmender Sweep-Rate;
- 2) die Position der auftretenden Peaks hängt weder von Geschwindigkeit noch Richtung des Potentialdurchlaufs ab.

Es handelt sich offensichtlich um oberflächenkontrollierte Reaktionen, wie für Umladungsprozesse von Oberflächenzuständen (OZ) zu erwarten. Die Stromdichten zeigen jedoch keine perfekte lineare Abhängigkeit von der Potentialdurchlaufgeschwindigkeit v , möglicherweise wegen der Gegenwart von H_2 bzw. O_2 in Oberflächennähe. Unter der Annahme einer mittleren Stromdichte von $i = 0.2 \text{ mA/cm}^2$ bei $v = 2.5 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ für den reversiblen Anteil des Verschiebungsstroms errechnet sich die Kapazität der OZ zu: $C_{OZ} = i/v = 8 \cdot 10^{-3} \text{ F/cm}^2$. Diese nicht für eine mögliche Oberflächenrauigkeit korrigierte Größe liegt um einen Faktor 8 über dem üblicherweise für C_{HH} angenommenen Wert von $10 \text{ } \mu\text{F/cm}^2$ [143]. Eine gewisse Rauigkeit könnte z.B. mit der Bildung einer dünnen Oxidschicht auf RuS_2 zusammenhängen, wie durch ESCA-Messungen nachgewiesen wurde [128] (1-3 Monolagen).

Auch die Kurvenform in Abb. 37 legt eine Bedeckung der Oberfläche mit RuO_2 nahe: Voltammogramme an einkristallinem RuO_2 ergeben praktisch identische Lage und Struktur der Peaks [183]. Entsprechend läßt sich die Schulter im kathodisch abfallenden Kurvenast (H_2 -Entwicklung) einer H^+ -Adsorption/Desorption zuordnen und das Signalpaar bei 650 - 900 mV einer Reorganisation der obersten Oxidschicht [183].

Die Ergebnisse lassen folgenden Schluß zu: auf stabilisierten (vgl. Kap. V.3) Elektroden von RuS_2 existiert eine Schicht von wenigen Monolagen eines Rutheniumoxids, chemisch sehr wahrscheinlich identisch zu RuO_2 (metallische Leitfähigkeit [122]). Zykelvoltammogramme an beiden Substanzen besitzen vergleichbare Strukturen, ein Hinweis, daß auch an

RuS_2 -Elektroden der Potentialabfall voll über die oberflächliche Oxidschicht erfolgen kann. Die innerhalb der Bandlücke liegenden Oberflächenzustände sind somit extrinsischer Natur und elektrochemisch nicht unterscheidbar von RuO_2 .

Das Vorliegen einer hohen Zustandsdichte erklärt den bemerkenswert großen Potentialbereich, in dem an p-RuS_2 kathodische Photoeffekte beobachtet werden: wegen des tief liegenden Fermi-Niveaus sind am hypothetischen Flachbandpotential von p-RuS_2 alle Oberflächenzustände unbesetzt, tragen also gegenüber dem n-Leiter jeweils mindestens eine positive Ladung. Nach Gleichung 29 ist z.B. für eine Aufladung von $2.5 \cdot 10^{14}$ Oberflächenatome pro cm^2 eine Bandkantenverschiebung von $\Delta U_{\text{FB}} = 4 \text{ V}$ zu erwarten, also: $U_{\text{FB}}^*(\text{p-RuS}_2) = +3 \text{ V}$. Solche Potentialwerte sind für zuverlässige Kapazitätsmessungen i.a. nicht zugänglich.

Bei potentiostatischer Aufnahme der Strom-Spannungs-Kurven im Bereich der Bandkantenverschiebung muß die Photospannung bei Belichtung der Elektrode am Elektrolytkontakt abfallen (das Fermi-Niveau am Rückkontakt bleibt i.a. von Belichtung unbeeinflusst). Bei n-Leitern resultiert eine Abflachung der Bänder bei Belichtung, was elektrochemisch einem um U_{ph} positiveren Oberflächenpotential entspricht (das Vorzeichen der unter „Open-Circuit-Bedingungen“ gemessenen Photospannung ist negativ). Ebenfalls kann das selbe Oberflächenpotential durch eine äußere Variation der Elektrodenpolarisierung unabhängig von der Belichtung erreicht werden (vgl. Abb. 37). Auch dies ist verbunden mit einer entsprechenden Umladung von Oberflächenzuständen.

Bei Änderung der Belichtungsverhältnisse müssen somit die für p- und n-RuS_2 typischen Transientenerscheinungen auftreten, solange die Bandkanten nicht fixiert sind. Bei Erreichen von E_{red} verschwinden solche Transienten, bei n-Leitern zuerst die kathodischen, da Elektronenextraktion aus dem Leitungsband für $U > E_{\text{red}}$ nicht mehr möglich ist.

Allgemein treten solche Transienten nicht auf, wenn am Frontkontakt Ladungstransferreaktionen ungehindert ablaufen können, wie im Fall der Ag/RuS_2 -Schottky-Barriere oder auch bei Zugabe von H_2O_2 zum Elektrolyt. Im letzteren Fall wird H_2O_2 katalytisch zersetzt (Disproportionierung überlagert zum gemessenen Stromfluß), wobei offenbar Ladungsaustausch mit dem Elektrolyten die Energiebänder fixiert.

Die vorliegende Interpretation der Ursache der Bandkantenverschiebung fand vor Kurzem eine volle Bestätigung durch Elektreflexionsmessungen [183,184]. Im Potentialbereich der Photostromsättigung, wo Mott-Schottky-Geraden erhalten werden, zeigt das Elektreflexionsspektrum ein für Halbleiter typisches Verhalten (Auftreten von Franz-Keldysk-Oszillationen, verifiziert für Jodid und Bromid als Elektronendonator). In beiden Lösungen verschwinden diese Oszillationen bei Elektrodenpotentialen negativ des Photostromeinsatzes, also abhängig vom Elektronendonator. Durch die besondere Meßanordnung [184] war die Empfindlichkeit der Methode so gut, daß Signale aufgrund der Potentialabschirmung in metallischen Zuständen sichtbar wurden. Diese Signale treten - wie aufgrund der bisherigen Diskussion zu erwarten - immer dann auf, wenn das Elektrodenpotential nicht genügt, um eine photonenflußbegrenzte Photostromsättigung zu erreichen (gleichzeitige intensive Belichtung, vgl. Diskussion von Abb. 36).

Eine Besonderheit im Elektreflexionsspektrum selbst liegt ferner in der Tatsache, daß für Photonenenergien $h\nu < 2 \text{ eV}$ kein Franz-Keldysh-Effekt gemessen wird. Offenbar findet oberhalb $h\nu \approx 2 \text{ eV}$ der elektronische Übergang in RuS_2 ohne Phononenbeteiligung statt (nur dann sind entsprechende Oszillationen zu erwarten [183]), während für $h\nu < 2 \text{ eV}$ eine indirekte Anregung vorliegt. Dies unterstützt die Spektrenanalyse von Kap. III und IV.

XI: ZUSAMMENFASSUNG

Die halbleitenden Rutheniumdichalkogenide RuS_2 , RuSe_2 , RuTe_2 wurden in einkristalliner Form synthetisiert. Beste Zuchtergebnisse von RuS_2 wurden mit Wismut-Schmelzen erhalten (typische Kristallgröße: $1 - 10 \text{ mm}^3$). Das Material ist i.a. n-leitend, gezielte p-Dotierung mit As ist möglich.

Die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit von RuS_2 in Bi wurde bestimmt. Hieraus errechnet sich die latente Schmelzwärme $\Delta H_f \approx 75 \text{ kJ/mol}$ sowie ein hypothetischer RuS_2 -Schmelzpunkt von $T_{\text{mp}} = 2425 \pm 100^\circ\text{C}$.

Die Elementaranalyse von RuS_2 ergibt als Hauptverunreinigungen: Bi (18000 ppm = 1.8%), Si (800 ppm) und Fe (220 ppm).

Die Energielücke von RuS_2 wurde zu $E_g = 1.2 (\pm 0.1) \text{ eV}$ bestimmt (indirekter Übergang), Abweichungen zu Literaturangaben werden diskutiert. Quantenausbeute erreichen 60% ($h\nu > 3 \text{ eV}$), typische Werte Bi-gezüchteter Kristalle liegen bei 25% (11% für $h\nu = 1.6 \text{ eV}$).

Die thermodynamischen Standardpotentialwerte $^\circ E_D$ gegen anodische Zersetzung errechnen sich zu:

$^\circ E_D(\text{RuS}_2) = -0.29 \text{ V}$, $^\circ E_D(\text{RuSe}_2) \approx -0.64 \text{ V}$, $^\circ E_D(\text{RuTe}_2) = -0.51 \text{ V}$.
Trotzdem erweist sich RuS_2 gegen anodische O_2 -Entwicklung aus H_2SO_4 ($^\circ E_{\text{red}} = 1.23 \text{ V}$) als kinetisch stabilisiert. Korrosionsraten sind potentialabhängig und liegen bei Elektrodenpotentialen $U < 1.5 \text{ V/NHE}$ unter 1%. Hauptsächlich Zersetzungsprodukte sind flüchtiges RuO_4 und Sulfat. Die Anfälligkeit gegen anodische Auflösung bei $+1.65 \text{ V/NHE}$ ist bei RuSe_2 ($11 \pm 5\%$, potentialabhängig) bzw. bei RuTe_2 ($78 \pm 5\%$) deutlich größer.

Eine Analyse des elektronischen Charakters des Valenzbandes der Materialien (ESCA) ergibt zunehmende Wechselwirkung zwischen Ruthenium und den Dichalkogenid-Gruppen in der Reihe $\text{RuS}_2 - \text{RuSe}_2 - \text{RuTe}_2$. Ein Zusammenhang mit der unterschiedlichen Korrosionsbeständigkeit der Verbindungen wird nahegelegt.

Photoelektrochemische Untersuchungen an RuS_2 bestimmen den letzten Teil der Arbeit. Die Potentialschwelle des Einsatzes der lichtinduzierten O_2 -Entwicklung wurde zu 1 V/NHE bestimmt. Die Energieumwandlungsrate erreicht bisher nur ca. 0.3%. Als Ursache wurden Oberflächenzustände nachgewiesen (elektrochemisch identisch zu RuO_2), deren energetische Position ca. 0.7 eV über der Valenzbandkante liegt. Ihre Dichte beträgt mindestens $1.25 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$.

XII: LITERATURVERZEICHNIS

- 1 T.Watanabe, A.Fujishima, K.Honda in „Energy Resources through Photochemistry and Catalysis“, Academic Press, New York (1983) S. 359 ff.
- 2 J.Bolton
Science 202(1978)705
- 3 S.Levine, H.Halter, F.Mannis
Solar Energy 2(1958)11
- 4 V.Balzani, L.Moggi, M.F.Mangrin, F.Bolletta, M.Gleria
Science 189(1975)852
- 5 G.Porter, M.D.Archer
Interdiscip.Sci.Rev. 1(1976)119
- 6 H.T.Witt
Biochim.Biophys.Acta 505(1979)355
- 7 P.Joliot, B.Kok in „Bioenergetics of Photosynthesis“, Academic Press, New York (1975) S. 388 ff.
- 8 H.Gerischer in „Solar Photoelectrolysis with Semiconductor Electrodes“, B.D.Seraphin (Herausg.), Top.Appl.Phys. (1979) S. 115 ff.
- 9 A.Fujishima, K.Honda
Bull.Chem.Soc.Jpn. 44(1971)1148
- 10 A.Fujishima, K.Honda
Nature 238(1972)37
- 11 A.B.Bocarsly, J.M.Bolts, P.G.Cummins, M.S.Wrighton
Appl.Phys.Lett. 31(1977)568
- 12 D.E.Scaife
Solar Energy 25(1980)41
- 13 G.Bin-Daar, M.P.Dare-Edwards, J.B.Goodenough, A.Hamnett
J.Chem.Soc.Faraday Trans. 79(1983)1199
- 14 H.Tributsch
Z.Naturforsch. 32A(1977)972
- 15 H.Tributsch, J.C.Bennet
J.Electroanal.Chem. 81(1977)97
- 16 H.Tributsch
Ber.Bunsenges.Phys.Chem. 81(1977)361

- 17 H.Tributsch
J.Electrochem.Soc. 125(1978)1086
- 18 H.Tributsch
Ber.Bunsenges.Phys.Chem. 82(1978)169
- 19 H.Tributsch
Struct.Bonding 49(1982)128
Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg
- 20 H.Ezzaouia, R.Heindl, R.Parsons, H.Tributsch
J.Electroanal.Chem. 145(1983)279
- 21 F.Klockmann in „Lehrbuch der Mineralogie“, P.Ramdohr, H.Strunz
(Herausg.), F.Enke-Verlag Stuttgart (1967) S. 443
- 22 Sutarno, O.Knop, K.I.G.Reid
Can.J.Chem. 45(1967)1391
- 23 R.Juza, W.Meyer
Z.Anorg.Allg.Chem. 213(1933)273
- 24 S.R.Svendsen
Acta Chem.Scand. A33(1979)601
- 25 R.Guittard, R.Heindl, R.Parsons, A.M.Redon, H.Tributsch
J.Electroanal.Chem. 111(1980)401
- 26 R.Heindl, R.Parsons, A.M.Redon, H.Tributsch, J.Vigneron
Surf.Sci. 115(1982)91
- 27 L.F.Schneemeyer, U.Cohen
J.Electrochem.Soc. 130(1983)1536
- 28 W.Jaegermann
unveröffentlichte Ergebnisse
- 29 H.Ezzaouia, R.Heindl, J.Loriers
J.Mat.Sci.Lett. 3(1984)625
- 30 R.Bichsel, F.Lévy, H.Berger
J.Phys.C: Solid State Phys. 17(1984)L19
- 31 H.Ezzaouia
persönliche Mitteilung, Berlin (1982)
- 32 A.Mackor
Elementaranalyse durchgeführt am TNO Utrecht (1984)
- 33 M.Hansen in „Constitution of Binary Alloys“, 2.Ausgabe
McGraw-Hill, New York, Toronto, London (1958)1158 ff.
- 34 P.Haasen in „Physikalische Metallkunde“
Springer-Verlag, Berlin (1974)

- 35 A.F.Holleman, E.Wiberg, „Lehrbuch der anorganischen Chemie“,
81.-90. Auflage, de Gruyter, Berlin, New York (1976)359
- 36 ASTM Datenkarte Nr. 19-1107
JCP55, Pennsylvania, Swarthmore (1978)
- 37 Ref. 36, Datenkarte Nr. 19-1108
- 38 A.F.Holleman, E.Wiberg
Ref. 35, S. 593
- 39 Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl.,
Ergänzungsband 19(1964)725 ff.
- 40 W.J.Moore in „Physical Chemistry“, 5. Auflage
Longman, London (1972)247
- 41 Handbook of Chemistry and Physics
CRC-Press, 62. Ausgabe (1982)
- 42 A.F.Holleman, E.Wiberg
Ref. 35, S. 553
- 43 W.W.Szacki, S.Fiechter
persönliche Mitteilung
- 44 S.Fiechter
danke ich für die Durchführung der Simulation
- 45 S.Piazza, H.-M.Kühne, H.Tributsch
J.Electroanal.Chem., im Druck
- 46 M.A.Butler, D.S.Ginley
J.Mat.Sci. 15(1980)1
- 47 M.A.Butler
J.Appl.Phys. 48(1977)1914
- 48 A.Hermann, K.Zweibel, R.Mitchell
17th IEEE PV Specialists Conference, Orlando, Florida, 1984
- 49 L.Bergmann, C.Schaefer in „Lehrbuch der Experimentalphysik“
Band III (Optik), 7. Aufl., de Gruyter, Berlin, New York
(1978) S. 237
- 50 A.Ennaoui, S.Fiechter, H.Goslowsky, H.Tributsch
J.Electrochem.Soc. 132(1985)1579
- 51 L.Bergmann, C.Schaefer
Ref. 49, S. 252 f.
- 52 L.Bergmann, C.Schaefer
Ref. 49, S. 454

- 53 L.Bergmann, C.Schaefer
Ref. 49, S. 475 ff.
- 54 H.Goslowsky
danke ich für die Durchführung der Messung
- 55 H.Goslowsky
Dissertation, Technische Universität Berlin (1985)
- 56 G.Güntherodt
Phys.Condens.Matter 18(1974)37
- 57 M.Piacentini, F.S.Khumalo, C.G.Olson, J.W.Anderegg, D.W.Lynch
Chem.Phys. 65(1982)289
- 58 J.I.Pankove in „Optical Processes in Semiconductors“
Dover Publications, New York (1975) S. 56 f.
- 59 J.I.Pankove
Ref. 58, S. 34 ff.
- 60 F.Hulliger
Nature 200(1963)1064
- 61 J.I.Pankove
Ref. 58, S. 72 ff.
- 62 H.Gerischer
in „Advances in Electrochemistry and Electrochemical
Engineering“, P.Delahay (Herausg.),
Interscience, New York (1961) 139
- 63 W.W.Gärtner
Phys.Rev. 116(1959)84
- 64 S.R.Morrison in „Electrochemistry at Semiconductors and Oxidized
Metal Electrodes“, Plenum Press, New York, London (1980)68ff
- 65 R.H.Wilson
J.Appl.Phys. 48(1977)4292
- 66 L.Bergmann, C.Schaefer
Ref. 49, S. 241
- 67 J.Reichman
Appl.Phys.Lett. 36(1980)574
- 68 W.J.Albery, P.N.Bartlett
J.Electrochem.Soc. 130(1983)1699
- 69 R.N.Hall
Phys.Rev. 87(1952)387
- 70 W.Shockley, W.T.Read
Phys.Rev. 87(1952)835

- 71 H.Reiss
J.Electrochem.Soc. 125(1978)937
- 72 H.Neff, S.Fiechter, H.-M.Kühne
Veröffentlichung geplant
- 73 C.Kittel in „Introduction into Solid State Physics“, 5.Ausg.,
J.Wiley, New York, London, Sydney, Toronto (1976)210
- 74 H.J.Bleif
danke ich für die Durchführung der Röntgenstrukturanalyse
- 75 Ref. 36, Datenkarte Nr. 24-74 A
- 76 C.N.R.Rao, K.P.R.Pisharody
Prog.Solid State Chem. 10(1976)207
- 77 Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie
8. Aufl., 9A(1953)623
- 78 W.J.Moore
Ref. 40, S. 16
- 79 H.Matiske
persönliche Mitteilung
- 80 W.Jaegermann, H.Tributsch
J.Appl.Electrochem. 13(1983)743
- 81 A.Ennaoui, H.Tributsch
Solar Cells 13(1984)197
- 82 K.Mizushima, M.Tanake, A.Asai, S.Aida, J.B.Goodenough
J.Phys.Chem.Solids 40(1979)1129
- 83 J.Foise, K.Kim, J.Covino, K.Dwight, A.Wold, R.Chianelli,
J.Passaretti; Inorg.Chem. 22(1983)61
- 84 J.B.Goodenough
J.Solid State Chem. 3(1971)26
- 85 J.B.Goodenough
J.Solid State Chem. 5(1972)144
- 86 Siegmann
persönliche Mitteilung
- 87 M.A.Butler
J.Electrochem.Soc. 131(1984)2185
- 88 I.G.Austin, R.Gamble in „Conduction in Low Mobility Materials“
Proc. 2nd Int.Conf., Elat, Israel (1971)1

- 89 W. Jaegermann
J. Phys. Chem. 88(1984)5309
- 90 L. De Angelis, E. Scafè, F. Galluzzi, L. Fornarini, B. Scrosati
J. Electrochem. Soc. 129(1982)1237
- 91 S. R. Morrison
Ref. 64, S. 26
- 92 S. R. Morrison
Ref. 64, S. 40
- 93 N. A. Myamlin, Yu. V. Pleskov in „Electrochemistry of Semiconductors“
Plenum Press, New York (1977)
- 94 H. Gerischer in „Physical Chemistry“, Band 9A, H. Eyring, D. Henderson,
W. Jost (Herausg.), Academic Press; New York (1970)463ff
- 95 H. Gerischer
Photochem. Photobiol. 16(1972)243
- 96 A. F. Holleman, E. Wiberg
Ref. 35, S. 182
- 97 J. O'M. Bockris, A. K. N. Reddy in „Modern Electrochemistry“
Plenum Press, New York (1970)
- 98 R. Landsberg, H. Bartelt in „Elektrochemische Reaktionen und
Prozesse“, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin-Ost
(1977)57
- 99 A. J. Nozik
Ann. Rev. Phys. Chem. 29(1978)189
- 100 H. Bala
Z. Phys. Chem. 141(1981)91
- 101 A. F. Holleman, E. Wiberg
Ref. 35, S. 719
- 102 S. Piazza
unveröffentlichte Ergebnisse, HMI Berlin (1984)
- 103 Studies in „Physical and Theoretical Chemistry (11): Electrodes
of Conductive Metallic Oxides“, S. Trasatti (Herausgeber),
Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York (1981) S. 546
- 104 S. Trasatti
Ref. 103, S. 548
- 105 D. V. Kokoulina, Yu. I. Krasovitskaya, T. V. Ivanova
Elektrokhimiya 14(1978)470

- 106 S.R.Morrison
Ref. 64, S. 162
- 107 W.P.Gomes, T.Freund, S.R.Morrison
J.Electrochem.Soc. 115(1968)818
- 108 W.Kautek, H.Gerischer, H.Tributsch
Ber.Bunsenges.Phys.Chem. 83(1979)1000
- 109 A.F.Holleman, E.Wiberg
Ref. 35, S. 486
- 110 S.R.Morrison
Ref. 64, S. 355
- 111 H.Tributsch, H.Gerischer
J.Appl.Chem.Biotechnol. 26(1976)747
- 112 L.Fornarini, F.Stirpe, B.Scrosati
J.Electrochem.Soc. 130(1983)2184
- 113 A.Ennaoui, S.Fiechter, W.Jaegermann, H.Tributsch
J.Electrochem.Soc., eingereicht
- 114 S.M.Wilhelm, J.Vera, N.Hackerman
J.Electrochem.Soc. 130(1983)2129
- 115 S.Stucki, G.Theis, R.Kötz, H.Devantay, H.J.Christen
J.Electrochem.Soc. 132(1985)367
- 116 A.F.Holleman, E.Wiberg
Ref. 35, S. 978 f.
- 117 A.F.Holleman, E.Wiberg
Ref. 35, S. 323 ff.
- 118 A.F.Holleman, E.Wiberg
Ref. 35, S. 987
- 119 A.F.Holleman, E.Wiberg
Ref. 35, S. 47
- 120 A.F.Holleman, E.Wiberg
Ref. 35, S. 178
- 121 R.Memming, Kommentar, ACC-Workshop, "Photoelectrochemistry and Catalysis", Amsterdam (1984)
- 122 S.Menezes, B.Miller, K.J.Bachmann
J.Vac.Sci.Technol. B1(1983)48
- 123 S.Trasatti, W.E.O'Grady in "Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering" Band 12, Wiley-Interscience (1981) S. 180 ff.

- 124 D.J.Gulliver, W.Levason
Coordination Chem.Rev. 46(1982)9
- 125 F.A.Cotton, G.Wilkinson in „Anorganische Chemie“,
Verlag Chemie, Weinheim (1974)1065
- 126 R.Kötz, H.J.Lewerenz, S.Stucki
J.Electrochem.Soc. 130(1983)825
- 127 R.Kötz, H.J.Lewerenz, P.Brüesch, S.Stucki
J.Electroanal.Chem. 150(1983)209
- 128 W.Jaegermann, H.-M.Kühne
eingereicht
- 129 H.Ezzaouia, R.Heindl, R.Parsons, H.Tributsch
J.Electroanal.Chem. 165(1984)155
- 130 A.Heller
Solar Energy 29(1982)153
- 131 G.Lodi, E.Sivieri, A. de Battisti, S.Trasatti
J.Appl.Electrochem. 8(1978)135
- 132 S.Trasatti
Ref. 103, S. 458
- 133 S.M.Sze in „Physics of Semiconductor Devices“, 2.Ausg.
Wiley-Interscience, New York, Brisbane, Toronto (1981)84
- 134 F.Williams, A.J.Nozik
Nature 271(1978)137
- 135 B.Pettinger, H.-R.Schöppel, H.Gerischer
Ber.Bunsenges.Phys.Chem. 80(1976)849
- 136 F.Lohmann
Ber.Bunsenges.Phys.Chem. 70(1966)428
- 137 A.Fujishima, A.Sakamoto, K.Honda
Seisan Kankyu 21(1969)450
- 138 R.McIntyre, H.Gerischer
Ber.Bunsenges.Phys.Chem. 88(1984)963
- 139 F.Seel in „Grundlagen der Analytischen Chemie“, 6. Auflage
Verlag Chemie Weinheim (1976)371 ff.
- 140 J.Gobrecht, H.Gerischer
Solar Energy Materials 2(1979)131
- 141 W.Kautek, H.Gerischer
Ber.Bunsenges.Phys.Chem. 84(1980)645
- 142 A.J.Bard, A.B.Bocarsly, F.-R.F.Fan, E.G.Walton, M.S.Wrighton
J.Am.Chem.Soc. 102(1980)3671

- 143 S.R.Morrison
Ref. 64, S. 64
- 144 S.M.Sze in „Physics of Semiconductor Devices“, 2.Ausg.,
Wiley-Interscience, New York, Brisbane, Toronto (1981)
- 145 N.F.Mott
Proc.Roy.Soc. A171(1939)27
- 146 W.Schottky
Z.Phys. 113(1939)367
- 147 W.Schottky
Z.Phys. 118(1942)539
- 148 S.R.Morrison
Ref. 64, S. 127
- 149 H.Minoura, T.Watanabe, T.Oki, M.Tsuiki
Japan J.Appl.Phys. 16(1977)865
- 150 W. Kautek, H.Gerischer
Electrochim.Acta 27(1982)1035
- 151 K.Schröder, R.Memming
Ber.Bunsenges.Phys.Chem. 89(1985)385
- 152 R.Landsberg, H.Bartels
Ref. 98, S. 63 ff.
- 153 T.Erdey-Grúz in „Kinetics of Electrode Processes“
Wiley-Interscience, New York (1972)
- 154 J.J.Kelly, R.Memming
J.Electrochem.Soc. 129(1982)730
- 155 F.-R.F.Fan, P.Leempoel, A.J.Bard
J.Electrochem.Soc. 130(1983)1866
- 156 H.Gerischer
J.Electroanal.Chem. 82(1977)133
- 157 H.Gerischer
41.Corros.Week.Manifestation Eur.Fed.Corros.(1970)68
- 158 A.J.Bard, M.S.Wrighton
J.Electrochem.Soc. 124(1977)1706
- 159 S.-M.Park, M.E.Barber
J.Electroanal.Chem. 99(1979)67
- 160 J.C.Angus, C.T.Angus
J.Electrochem.Soc. 132(1985)1014

- 161 M.Pourbaix in „Atlas of Electrochemical Equilibria"
Pergamon Press, London (1966)
- 162 O.Kubaschewski, C.B.Alcock in „Metallurgical Thermochemistry"
Pergamon Press, London (1979)
- 163 W.M.Latimer in „Oxidation States of the Elements and their
Potentials in Solution", 2. Ausg., Prentice Hall,
Englewood Cliffs (1952)
- 164 A.F.Holleman, E.Wiberg
Ref. 35, S. 351, S. 356
- 165 D.Briggs, M.P.Seah in „Practical Surface Analysis by Auger
and X-ray Photoelectron Spectroscopy"
J.Wiley, Chichester, New York, Brisbane, Toronto (1983)
- 166 E.K.Li, K.H.Johnson, D.E.Eastman, J.L.Freeouf
Phys.Rev.Lett. 32(1974)470
- 167 H.van der Heide, R.Hemmel, C.F. van Bruggen, C.Haas
J.Solid State Chem. 33(1980)17
- 168 J.B.Goodenough
J.Solid State Chem. 5(1972)144
- 169 F.Hulliger
J.Phys.Chem.Solids 26(1965)639
- 170 D.W.Bullet
J.Phys. C15(1982)6163
- 171 M.A.Khan
J.Phys. C9(1976)81
- 172 P.Rüetschi, P.Delahay
J.Chem.Phys. 23(1955)556
- 173 A.C.C.Tseung, S.Jasem
Electrochim.Acta 22(1977)31
- 174 P.Rasiyah, A.C.C.Tseung
J.Electrochem.Soc. 131(1984)803
- 175 H.Gerischer
Z.Phys.Chem.(Frankfurt am Main) 26(1960)223
- 176 H.Gerischer
Z.Phys.Chem.(Frankfurt am Main) 27(1961)48
- 177 S.R.Morrison, T.Freund
J.Chem.Phys. 47(1967)1543
- 178 H.Gerischer
Ref. 94, S. 475

- 179 S.R.Morrison
Ref. 64, S. 12
- 180 S.R.Morrison
Ref. 64, S. 208 ff.
- 181 H.Gerischer
Ref. 94, S. 492 ff.
- 182 H.Gerischer
Ref. 94, S. 525
- 183 T.Hepel, F.H.Pollak, W.E.O'Grady
J.Electrochem.Soc. 131(1984)2094
- 184 D.Herm, H.Wetzel
eingereicht
- 185 D.Herm
Diplomarbeit, Technische Universität Berlin (1985)

Meine akademische Ausbildung
verdanke ich den Professoren und Dozenten:

M. Baumann	G. Mertens
E. Bayer	G. Möllenstedt
E. Brauchle	H. Naumer
G. Elwert	H. Oberhammer
J. Gelinek	O. Oelkrug
F. Gönnerwein	G. Pausewang
B. Haas	H. Pommer
G. Häfelfinger	A. Rieker
H. Hagenmeier	W. Rundel
M. Hanack	K. Scheffler
W.-D. Hartmann	R. Schief
E. Haug	W.F. Schmidt
A. Henglein	V. Schurig
W. Hewers	A. Schwenck
V. Hoffmann	F.F. Seelig
R. Hübener	J. Stadler
G. Jung	R. Staubert
S. Kemmler-Sack	G. Staudt
D. Krug	H.B. Stegmann
H. Krüger	J. Strähle
U. Kunze	H. Straub
E. Lindner	H. Suhr
O. Löhr	H. Tributsch
I.P. Lorenz	W. Voelter
O. Lutz	F. Wahl
G. Mack	H.W. Wittern
H. Mauder	W. Zeil
H. Meier	

LEBENS LAUF

Hans-Michael Kühne,

geboren am 9.11.1956 in Osnabrück

Eltern:

Joachim Hans Julius Kühne

Sigrid Kühne geb. Huber

März 1963 - Grundschule Kirchentellinsfurt,

Dez. 1966 Landkreis Tübingen

Dez. 1966 - Uhland-Gymnasium

Mai 1975 Tübingen

22.5.1975 Abitur

Aug. 1975 - Zivildienst

Okt. 1976

Okt. 1976 - Studium an der Eberhard-Karls-Universität Tübingen

Jan. 1982 Fächer: Chemie und Physik

17.10.1980 Staatsexamen Physik

12.10.1981 Staatsexamen Chemie

Jan. 1981 - Wissenschaftliche Arbeit: „Synthese und Untersuchung

Dez. 1981 permutationsisomerer 1,3,2λ⁵-Benzoxazaphospholine“
unter der Anleitung von Prof. Dr. H.B. Stegmann

Jan. 1982 - Anfertigung der vorliegenden Dissertationsarbeit

Juli 1985 unter der Anleitung von Prof. Dr. H. Tributsch

seit Stanford University,

Aug. 1985 Department of Material Science and Engineering,
Zusammenarbeit mit

Prof. Dr. H. Tributsch und Dr. N. Lewis

